



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**STUDIUM NIKL-SILICIDOVÉ VRSTVY VYTVOŘENÉ  
PŘETAVENÍM NI SI VRSTVY NANESENÉ  
ELEKTROCHEMICKY**

NICKEL SILICIDES LAYER BY ELECTRON BEAM MELTING OF ELECTRO DEPOSITED LAYER

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Jiří Petr**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**

**BRNO 2018**

# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství  
Student: **Bc. Jiří Petr**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Materiálové inženýrství  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**  
Akademický rok: 2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## **Studium nikel–silicidové vrstvy vytvořené přetavením Ni Si vrstvy nanesené elektrochemicky**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Experimentální práce, která navazuje na předchozí experimenty. Cílem práce je použít přetavení NiSi elektrochemicky ko–deponované vrstvy elektronovým paprskem. Tím vznikne na povrchu materiálu homogenizovaná vrstva, jejíž další vlastnosti, mikrostruktura, fázové složení a mechanická a oxidační odolnost bude experimentálně studována.

### **Cíle diplomové práce:**

Příprava kompozitní nikel–křemíkové vrstvy elektrochemickou cestou. Ověření základní myšlenky a nalezení vhodných parametrů pro přetavení této vrstvy a následné testování připraveného materiálu.

### **Seznam doporučené literatury:**

LIU, X. B. et al. Synthesis of a nickel silicide-base composite coating on austenitic steel by laser cladding. Journal of materials science letters, 20(16), 2001, pp.1489-1492.

WANG, H. M. et al. Wear and corrosion resistance of laser clad Ni 2 Si/NiSi composite coatings. Surface and Coatings technology, 168(2), 2003, pp.202-208.

POATE, J. M. et al. Surface Modification and Alloying: by Laser, Ion, and Electron Beams. Springer US, 2013.

WHITE, C. W. Laser and Electron Beam Processing of Materials. Elsevier Science, 2012.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá možností vytvoření kompaktní nikl-silicidové vrstvy na austenitických substrátech. Teoretická část obsahuje popis různých povrchových úprav, dělení silicidů, a základní principy elektronového svazku. Experimentální část obsahuje popis použitých experimentálních metod pro vyhodnocení vzorků, dále tvorbu Ni-Si povlaku pomocí galvanického pokovení, a použitých parametrů svazku pro přetavení povlaku vzorků. Následuje vyhodnocení výsledné struktury a hodnot mikrotvrdosti vrstvy.

### **Klíčová slova**

nikl, křemík, difuze, galvanické pokovení, silicidy, elektronový paprsek

## **ABSTRACT**

This master's thesis deals with the possibility of creating a compact nickel-silicide layer on austenitic substrates. The theoretical part describes a variety of surface treatments, silicide division, and basic principles of electron beam. The experimental part contains a description of used experimental methods for evaluation of samples, creation of Ni-Si coating using electroplating, and the parameters of electron beam used for melting the sample coating. The last part is devoted to structural evaluation of the sample coating and its microhardness.

### **Keywords**

Nickel, silicon, diffusion, electroplating, silicides, electronbeam



## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

PETR, J. *Studium nikl-silicidové vrstvy vytvořené přetavením Ni Si vrstvy nanesené elektrochemicky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 77 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Studium nikl-silicidové vrstvy vytvořené přetavením Ni Si vrstvy nanesené elektrochemicky* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně dne 25.5.2018

-----  
Jiří Petr

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych rád poděkoval mému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Vítu Janovi, Ph.D., za vedení práce, cenné rady a připomínky. Dále bych chtěl poděkovat Ing. et Ing. Jiřímu Matlákoví za pomoc během výroby vzorků. V poslední řadě poděkování patří mé rodině a přátelům za podporu během studia.

## OBSAH

ÚVOD.....	15
1 CÍLE PRÁCE.....	16
2 TEORETICKÁ ČÁST .....	17
2.1 Povrchové úpravy .....	17
2.1.1 PVD .....	17
2.1.2 CVD.....	19
2.1.3 Elektrochemické pokovení .....	19
2.1.4 Žárové nástríky .....	22
2.2 Povrchové legování materiálů.....	24
2.2.1 Bez natavení substrátu .....	24
2.2.2 S natavením substrátu .....	26
2.3 Soustava nikl - křemík .....	27
2.3.1 Nikl .....	27
2.3.2 Křemík .....	27
2.3.3 Fázový diagram .....	27
2.4 Silicidy .....	29
2.4.1 Formování fází.....	30
2.4.2 Dělení silicidů.....	30
2.5 Elektronový paprsek .....	32
2.5.1 Chování elektronů.....	32
2.5.2 Zdroje elektronů.....	33
2.5.3 Prvky elektronové optiky.....	33
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	35
3.1 Experimentální metody.....	35
3.1.1 Světelná mikroskopie.....	35
3.1.2 Elektronová mikroskopie .....	35
3.1.3 Měření mikrotvrdosti .....	36
3.2 Popis experimentálního materiálu.....	37
3.3 Výroba a příprava vzorků .....	38
4 Výsledky .....	41
4.1 Porovnávací vzorky.....	41
4.1.1 Vzorek tepelně nezpracovaný.....	41
4.1.2 Vzorek žíhaný nepřetavený .....	42
4.2 Přetavené nepředžíhané vzorky .....	44
4.2.1 Vzorky 1-4 .....	44
4.2.2 Vzorek 5.....	47

4.2.3	Vzorek 6 a 7 .....	49
4.2.4	Vzorek 8 .....	51
4.3	Přetavené předžíhané vzorky .....	53
4.3.1	Vzorek 9 .....	53
4.3.2	Vzorek 10 .....	55
4.3.3	Vzorek 11 .....	57
4.3.4	Vzorek 12 .....	59
4.3.5	Vzorek 13 .....	61
4.3.6	Vzorek 14 .....	63
4.3.7	Vzorek 15 .....	65
5	DISKUZE VÝSLEDKŮ .....	67
6	ZÁVĚR .....	71
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	72
8	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....	74
9	SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK .....	75
10	SEZNAM PŘÍLOH.....	77

## ÚVOD

V mnoha případech požadujeme od konstrukční součásti specifické a protichůdné vlastnosti, kterým nemůže samotný materiál vyhovět. Jednou z možností, jak splnit tyto požadované vlastnosti, jsou povrchové úpravy materiálu. Těmito úpravami můžeme obecně měnit fyzikální, mechanické nebo chemické vlastnosti povrchu, například zvýšení tvrdosti, chemické odolnosti, změnu smáčivosti a podobně. Existuje nespočet metod povrchových úprav uzpůsobené konkrétní aplikaci konečného produktu s ohledem na všechny složky technologického postupu.

Jednou z možností povrchových úprav je vytvoření silicidové vrstvy. Silicidy jsou oproti jiným sloučeninám, jako jsou například karbidy nebo nitridy, méně známé, to však nemění jejich důležitost pro stávající technologie. Jak je z názvu patrné, jedná se o křemíkové sloučeniny s (většinou) elektropozitivnějšími prvky, obzvláště pak přechodnými kovy. V současné době je hlavní aplikace silicidů v elektronice, kde vytváří přechodnou vrstvu pro snížení odporu mezi čipem a vodičem, této vrstvy ale můžeme využít jako aktivní složku solárních panelů. Další aplikace můžeme nalézt například jako topné dráty do pecí, známe jako superkanthal-MoSi<sub>2</sub>.

Výroba takovýchto materiálu však není jednoduchá, obzvláště ve větších objemech. Proto je snaha vytvořit co nejefektivnější způsob výroby. Pro vytvoření silicidové vrstvy můžeme použít energetických paprsků pro přetavení předem připravené směsi základních surovin. Přestože by se na první pohled mohlo zdát, že elektronová technologie je daleko modernější oproti laseru, není tomu tak. Použití elektronového paprsku bylo objeveno již začátkem 20. století, kdežto laser až v 60. letech. Značnou výhodou pro laser je, že dokáže pracovat v běžné atmosféře, elektronový paprsek musí pracovat při vakuu, navíc úroveň vakua má značný vliv na rozptyl paprsku. Vakuum nám ale umožňuje pracovat s reaktivními materiály, jako je třeba titan nebo hořčík, další výhodou el. paprsku je jeho značná účinnost, která je podstatně vyšší ve srovnání s ostatními technologiemi.

Tato práce se zabývá jednou z možných variant výroby silicidových povlaků. Pomocí elektronového paprsku byl přetaven galvanicky nanesený Ni-Si povlak nanesený na austenitickém ocelovém substrátu. Takto přetavené povlaky jsou pak dále sledovány ze strukturního a chemického hlediska.

## 1 CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je vytvoření nikl-křemíkové vrstvy elektrochemickou cestou, která bude přetavena pomocí elektronového svazku. U přetavených vrstev budou sledovány změny v mikrostruktuře a mikrotvrdosti.

Teoretická část pojednává o povrchových úpravách, které je možné využít pro výrobu silicidových povlaku, přičemž se zaměřuje na galvanické pokovení. V další části je diskutován systém nikl-křemík s popisem vyskytujících se fází v binárním diagramu. Následující kapitola popisuje významné silicidy s přechodnými kovy. Poslední kapitola teoretické části popisuje základní principy elektronového paprsku, a části přístroje pro jeho řízení.

Experimentální část se zabývá výrobou povlaku vzorků, a metod použitých při jejich výrobě nebo analýze. Dále jsou popsány jednotlivé vzorky, které byly pro tuto práci vytvořeny. Podle použitých parametrů pro přetavení jsou u jednotlivých vzorků popsány změny v mikrostruktuře, průběh chemického složení a hodnoty mikrotvrdosti.

V diskuzi na základě všech získaných výsledků bude posouzen vliv prasku na výsledný povlak, a budou porovnány jejich vytvořené struktury, tvrdost a chemické složení.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Povrchové úpravy

Jak již bylo uvedeno v úvodu, povrchové úpravy provádíme z důvodu splnění specifických vlastností materiálu, které samotný materiál nesplňuje. Drtivá většina všech povrchových úprav se používá buď jako ochrana proti korozi nebo degradaci, a nebo jako estetická úprava, přičemž se v obou případech nejčastěji používá technologie natírání. Vzhledem k velmi velkému množství metod povrchových úprav bude kapitola zaměřená s ohledem na téma této diplomové práce pouze na úpravy, které souvisí se silicidy a niklem.

#### 2.1.1 PVD

Zkratka PVD vychází z anglického názvu metody – physical vapour deposition, do češtiny se překládá jako fyzikální depozice z plynné fáze, běžně se však používá anglická zkrácenina. Jak již napovídá název metody, jedná se o vylučování látky v plynném skupenství na povrchu substrátu. [1, 2, 3]

##### *Princip PVD*

Zjednodušeně můžeme PVD rozdělit na dva základní procesy: napařování a naprašování. Ty dále můžeme rozdělit na několik dalších variant podle použitého zdroje tepla, ionizace nebo urychlovacích reakčních látek. [1, 2, 3]

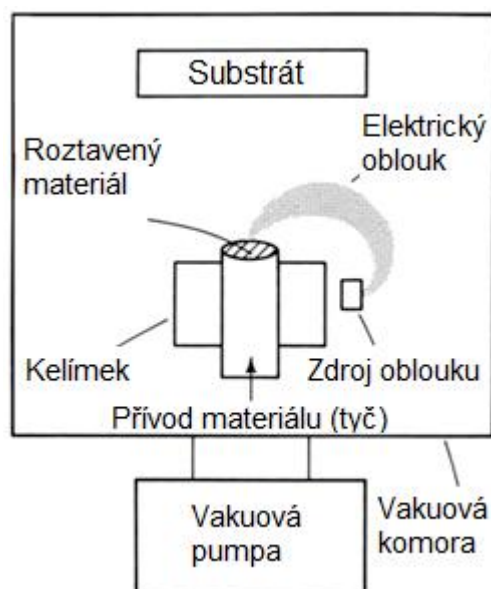
Přestože existuje několik variant nanášení, obecně je můžeme rozdělit do tří základních kategorií:

- Vytvoření plynné fáze - Odpařování a rozprašování zdroje atomů v pevné nebo kapalně podobě.
- Přenos atomů k substrátu - Během přenosu dochází k reakci plynů, minimálně jeden se stává plasmaticky aktivní.
- Nanášení atomů na substrát - Dochází zde k přímé interakci plasmy s povrchem povlakovaného materiálu.

##### *Napařování*

Jedná se o jednoduchou metodu, do nanášeného materiálu se přivádí teplo, ten se postupně odpařuje. Takto vzniklá pára se pak přímým pohybem až k povrchu substrátu, kde kondenzuje a vytváří výsledný povlak (Obr. 2.1). Jako zdroj tepla se používá odporový ohřev, elektronový svazek, laser, nebo elektrický oblouk. [1, 2, 3]

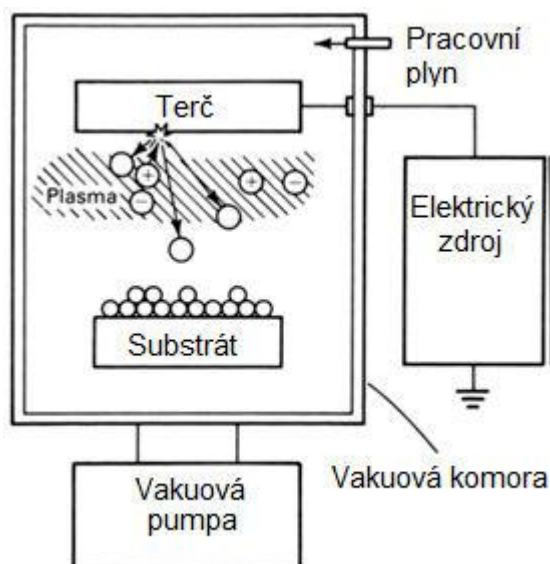




**Obr. 2.1:** Princip napařování pomocí elektrického oblouku EB-PVD , převzato a upraveno z [1]

### Naprašování

Naprašování je metoda, která využívá vypařování látky jiným způsobem než teplem ohřevem, proto je tuto metodu možné použít i pro materiály s vysokou teplotou tání. Pro nanášení se nejčastěji používá doutnavý výboj nebo iontový svazek, který generuje proud iontů dopadajícího na terč (nanášený materiál). Tyto ionty jsou pak vystřelovány směrem k substrátu. Konkrétních metod pro naprašování je několik, například DC (direct-current), RF (radio-frequency), nebo magnetronové naprašování. [1, 2, 3]



**Obr. 2.2:** Princip naprašování, převzato a upraveno z [1]

### 2.1.2 CVD

Podobně jako u metody PVD vychází název metody CVD z angličtiny-chemical vapour deposition. Metoda je založená na principu chemických reakcí v plynu a rozhraní plynné a pevné fáze. Takto můžeme nanášet téměř všechny kovy, nekovy a sloučeniny jako například karbidy, nitridy, oxidy apod. Tato technologie se stala velmi důležitou pro účely v elektronice, optice, a pro vytváření povlaků odolných vůči opotřebení, korozi apod. [1, 2, 3]

Stejně jako všechny chemické reakce, CVD reakce potřebují aktivaci energii. Nejjednodušší způsob je tepelnou aktivací, avšak existuje několik dalších způsobů, jako například aktivace plasmou nebo laserem. Pro tepelné nanášení se používá relativně jednoduché zařízení, uskutečňuje v reaktorech za teplot nad 900 °C při tlaku řádově  $10^3$  až  $10^4$  Pa. Vyšší teploty ale značně omezují výběr materiálu pro povlakování, navíc může docházet k poškození výsledné vrstvy z důvodu rozdílné roztažnosti oproti substrátu. [1, 2, 3]

Pro odstranění vysokých reakčních teplot byla v 60. letech vyvinuta metoda PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Aktivaci energie je zde dodávána pomocí nízkotlakého výboje, pracovní tlak se pohybuje mezi 10 až 100 Pa. [1, 2, 3]

### 2.1.3 Elektrochemické pokovení

Jedná se o technologii, kde za pomoci stejnosměrného proudu dochází k vylučování povlakového kovu, rozpuštěného v galvanické lázni, na substrát. Nejtypičtější aplikací této technologie je povlakování mědi a následně niklem a chromem. Měď může být použita jako finální povlak, například u mincí, nebo funguje jako pojivo mezi základním materiálem, obvykle ocel, a niklovým povlakem, jelikož nikl nemá ideální soudržnost se substrátem. Na niklový povlak je možné dále vyloučit chrom, který se používá jako konečný povlak, který může fungovat jako dekorace nebo korozní ochrana. Pokovení může být provedeno dvojím způsobem – za použití rozpustné nebo nerozpustné anody. Rozpustná anoda zajišťuje doplňování povlakového kovu do lázně. Při použití nerozpustné anody je nutné obnovovat lázeň s nanášeným kovem, neboť postupně dochází k vyčerpání kovu rozpuštěného v lázni. [1]

#### *Elektroodvový potenciál kovů*

Výsledný povlak vyloučený na substrátu se může chovat anodicky nebo katodicky, toto chování je ale závislé na okolním prostředí. V případě, že je povlak anodický, nedochází ke korozi substrátu i při mechanickém porušení vrstvy, avšak pokud je povlak katodický, dochází k rapidní korozi substrátu, který chrání povlak před oxidací. Je tedy nutné znát elektroodvový potenciál obou kovů pro aplikované prostředí. Tab. 2.1 uvádí rozdělení kovů podle jejich potenciálu, přičemž jako základní člen s nulovým potenciálem je vodík, který je také z elektrochemického hlediska považován za kov. Kovy poté můžeme zjednodušeně rozdělit na ušlechtilé a neušlechtilé. [1, 2]

Kov	Ion	Elektrodový potenciál (E <sup>0</sup> ), V
Vápník	Ca <sup>2+</sup>	-2.87
Sodík	Na <sup>+</sup>	-2.71
Hořčík	Mg <sup>2+</sup>	-2.37
Hliník	Al <sup>3+</sup>	-1.66
Zinek	Zn <sup>2+</sup>	-0.763
Chrom	Cr <sup>3+</sup>	-0.71
	Cr <sup>6+</sup>	-0.56
Železo	Fe <sup>2+</sup>	-0.44
Kadmium	Cd <sup>2+</sup>	-0.4
Nikl	Ni <sup>2+</sup>	-0.25
Cín	Sn <sup>2+</sup>	-0.136
Olovo	Pb <sup>2+</sup>	-0.126
Vodík	H <sup>+</sup>	0
Měd	Cu <sup>2+</sup>	0.337
	Cu <sup>+</sup>	0.521
Stříbro	Ag <sup>+</sup>	0.799
Platina	Pt <sup>4+</sup>	0.9
Zlato	Au <sup>+</sup>	1.68

Tab. 2.1: Elektrodový potenciál vybraných kovů, převzato a upraveno z [1]

### Faradayův zákon

Jak je již zmíněno výše, vylučování kovu se uskutečňuje pomocí stejnosměrného proudu. Pro správnou funkci výsledné součásti je důležitá výsledná tloušťka povlaku. Tu můžeme spočítat podle Faradayova zákona, který dává do souvislosti velikost proudu vůči výslednému množství povlaku.[2, 3, 4]

Faradayův zákon zní následovně: **„Množství vyloučené látky účinkem elektrického proudu je přímo úměrné velikosti elektrického náboje prošlého elektrolytem.”**[3]

Pokud tento zákon přepíšeme, dostaneme rovnici:

$$m = A_e \cdot I \cdot t \quad (2.1)$$

kde:  $m$  [g] - množství látky vyloučené na katodě,  
 $A_e$  [g/C] - elektrochemický ekvivalent,  
 $I$  [A] - proud procházející mezi elektrodami,  
 $t$  [s] - čas niklovacího procesu.

Hodnota elektrochemického ekvivalentu  $A_e$  vychází z druhého Faradayova zákona, jehož znění je následovné: „**Množství různých látek vyloučených na elektrodách průchodem stejného elektrického náboje jsou v poměru svých ekvivalentů.**” [3]

$$A_e = \frac{M}{n \cdot F} \quad (2.2)$$

kde:  $M [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$  - molární hmotnost kovu,  
 $n [-]$  - mocenství kovového kationtu v lázni,  
 $F [\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]$  - Faradayova konstanta (96500 C).

Výše uvedené rovnice předpokládají 100% účinnost během procesu nanášení. Vlivem proudu, který prochází elektrolytem, dochází k disociaci vodíku z vody na katodě. Naopak na anodě dochází k rozpouštění kovu prakticky beze ztrát. Efektivita katody závisí typu použité lázně, pro nejrozšířenější slabě kyselé lázně se tato hodnota pohybuje mezi 92 až 98%. [2, 3]

#### *Typy (niklovacích) lázní*

Obecně pro správné fungování lázně platí několik pravidel týkající se jejich složení. Lázeň musí být stabilní, nesmí docházet k samovolnému rozpadu složek lázně. Stabilitu lázně zajišťuje správná hodnota pH, ta však v některých případech dosahuje takové hodnoty, že v lázni nelze pokovit některé neušlechtilé kovy. Dále v lázni nesmí docházet ke změně potenciálu vylučovaného kovu a musí mít dokonalou rozpustnost anod. [3]

Galvanické niklování je nejstarší metodou pokovení. Díky tomu dnes existuje značné množství použitelných typů lázní, z nichž jsou nejrozšířenější Wattsovy a sulfamátové. [2, 3]

Wattsovy síranové lázně se skládají převážně ze síranu nikelnatého  $\text{NiSO}_4$ , a v menším množství také chlorid nikelnatý  $\text{NiCl}_2$  a kyselinu boritou  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , případně další přísady pro lepší vlastnosti pokoveného povrchu. Síran nikelnatý je relativně levnou složkou, je hlavním nositelem kovových iontů. Při použití vysokých proudů se používá vyšší koncentrace této složky. Chlorid nikelnatý primárně slouží pro lepší rozpouštění anody, zároveň také zvyšuje vodivost a rovnoměrnost povrchu. Nevýhodou je, že způsobuje vnitřní pnutí v povlaku. Kyselina boritá funguje jako regulátor kyselosti. [2, 3]

Sulfamátové lázně jsou dražší než Wattsovy lázně, mají však několik výhod, díky kterým jsou dnes hojně využívány. Konkrétně to je nízké vnitřní pnutí po depozici, vysoké nanášecí proudy, a dobrá rovnoměrnost povrchu. Nositel kovu je niklsulfamát  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$ . Podobně jako u Wattsových lázní se do sulfamátových přidává chlorid nikelnatý pro lepší rozpustnost anody. [2, 3]

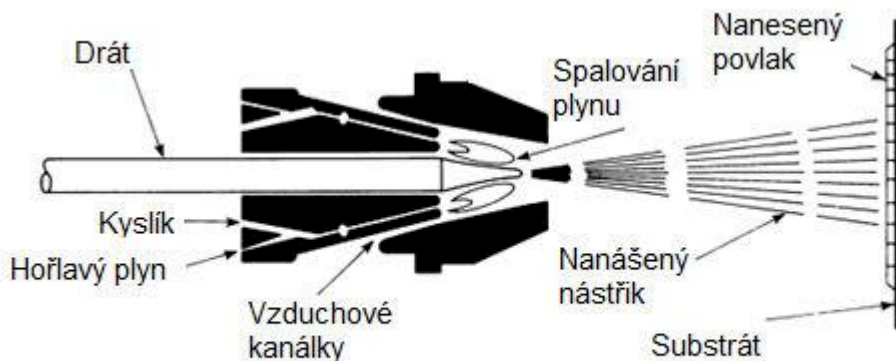
### 2.1.4 Žárové nástřiky

Jedná se o skupinu procesů umožňující nanášení kovových, keramických a některých polymerních materiálů. Tyto materiály se používají v podobě prášků, drátů nebo tyčí, jsou přivedeny k trysce nebo plameni kde dojde k jejich ohřátí nad teplotu tání. Natavený materiál je proudem plynu strháván směrem k povlakovanému substrátu, kde při dopadu na povrch dojde k adhezi a ztuhnutí částic. Výhodou je nanášení velmi široké škály různých materiálů, prakticky jakýchkoliv, které se nerozpádají za vysokých teplot, další výhodou je minimální ohřev substrátu, můžeme takto nanášet vysokotavitelné materiály a v neposlední řadě snadná regulace tloušťky povlaku, kterou můžeme regulovat pomocí opakovaných přejezdů. Nevýhodou je omezená geometrie nanášení nástřiku, povlak lze nanést pouze tam, kde je možné dostat se s tryskou. [2]

#### Plamen

Princip metody spočívá ve spalování hořlavých plynů, které taví nanášený materiál (Obr. 2.3). Nejčastěji se používá v kombinaci s kyslíkem acetylen, propan, nebo vodík. Teplota spalování závisí na poměru vpouštěných plynů a jejich tlaku. Hlavní výhody této metody jsou nízké náklady na provoz, a vysoká účinnost nanášení. [2]

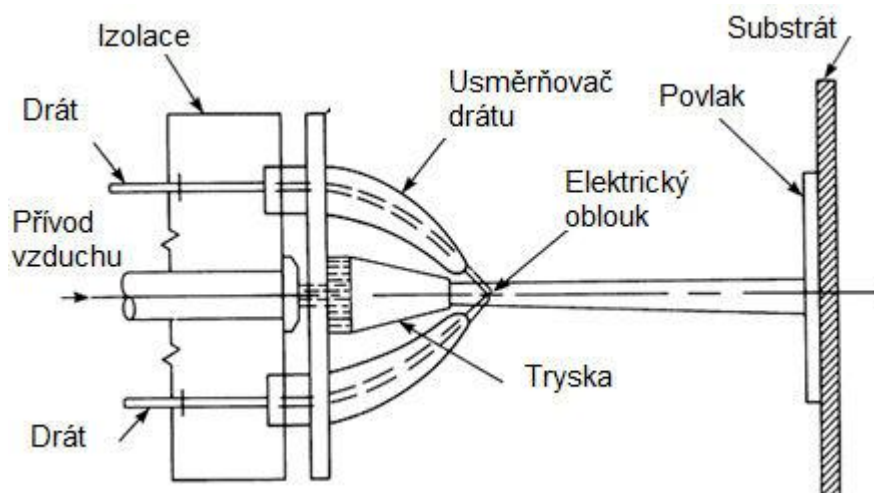
Výsledné povlaky obecně vykazují nižší vazebnou pevnost, vyšší porozitu a větší přenos tepla na substrát ve srovnání s jinými metodami žárových nástřiků. Běžně se tímto způsobem opravují výrobky mimo předepsané tolerance, vytváří se povlaky proti opotřebení složené z karbidu wolframu a niklových slitin, nebo se používá zinek pro zvýšení korozní odolnosti. [2]



Obr. 2.3: Nanášení povlaku plamenem, převzato a upraveno z [1]

#### Elektrický oblouk

Tato metoda umožňuje použití pouze kovů v drátové podobě. Na rozdíl od jiných metod se zde nevyužívá externího zdroje tepla, natavení materiálu probíhá pomocí elektrického oblouku, který hoří mezi dvěma dráty nanášeného materiálu s opačnou polaritou. Takto roztavený kov je pak pomocí stlačeného vzduchu nebo plynu urychlen směrem k substrátu, jak je zobrazeno na Obr. 2.4. [2]



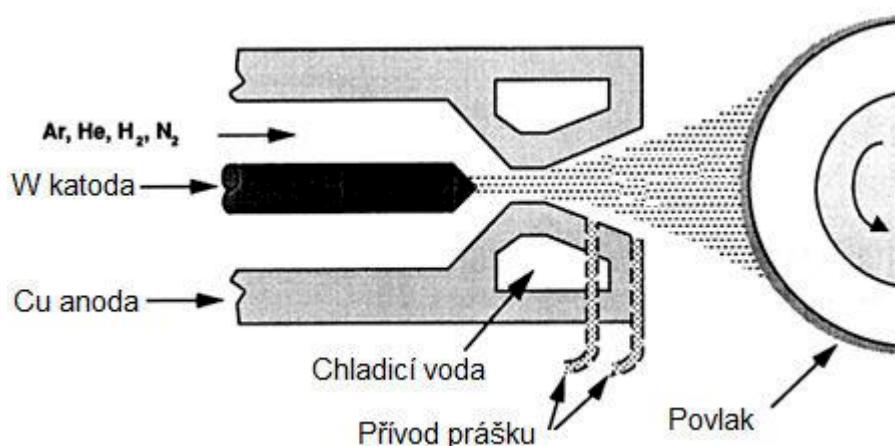
Obr. 2.4: Nanášení pomocí elektrického oblouku, převzato a upraveno z [1]

### Plasma

Ke vzniku plasmatu dochází pomocí elektrického výboje, který hoří mezi wolframovou elektrodou a měděným obalem. Tento vysokonapěťový výboj ionizuje a ohřívá procházející plyn. Běžně se používá argon pro jeho inertní povahu a ionizační charakteristiky, je možné použít i dusík, vodík nebo hélium. Teplota plynu po průchodu obloukem může dosahovat teplot až 30 000 °C, to má za příčinu změnu tlaku a zvýšení výstupní rychlosti na trysce hořáku, kde dochází ke strhávání přiváděného prášku směrem k substrátu, jak je vidět na Obr. 2.5. Kromě samotného ohřevu způsobeného elektrickým obloukem dochází k ohřevu i na povrchu substrátu, kde se při exotermické reakci rekombinují jednotlivé ionty zpátky do molekul. [2]

Pro správnou funkčnost nástřiku je nutné přesně stanovit parametry nanášení, konkrétně tvar trysky, množství proudícího plynu, výkonu oblouku, množství přivedeného prášku, ale i vzdálenost od substrátu a úhel depozice. [2]

Hustota povlaků dosahuje podstatně vyšších hodnot, v rozmezí od 80 až 95% teoretické hodnoty. [2]

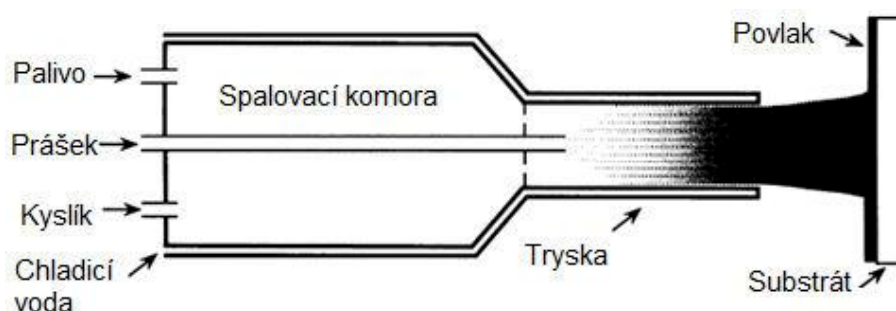


Obr. 2.5: Nanášení pomocí plasmatu, převzato a upraveno z [1]

## HVOF

Zkratka metody HVOF vychází z anglického názvu High-velocity oxyfuel. Do češtiny se překládá jako vysokorychlostní nástřik plamenem. Nanášení probíhá za pomoci spalování paliva s kyslíkem ve spalovací komoře. Jako palivo se nejčastěji používá propan, propylen nebo vodík. Podobně jako u plasmového nanášení dochází hořením ke zvýšení teploty, a tím tlaku, který pak vysokou rychlostí uniká přes trysku směrem k substrátu. Prášek se přivádí axiálně do trysky, kde je nataven a přenesen na substrát. Tvar trysky a vstupy jednotlivých složek jsou zobrazeny na Obr. 2.6. [2]

Vzhledem k spodinám spalování může docházet ke značné oxidaci nanášeného materiálu. Přesto je možné dosáhnout kvalitních povlaků, s podobnými parametry jako u plasmových nástřiků. Primárně se metoda používá na povlaky odolné proti opotřebení.[2]



Obr. 2.6: Nanášení metodou HVOF, převzato a upraveno z [1]

## 2.2 Povrchové legování materiálů

### 2.2.1 Bez natavení substrátu

K legování dochází pomocí difuzního sycení povrchu specifickými prvky. Ty mohou být kovy i nekovy. Nejčastější úpravou bývá zvýšení tvrdosti povrchu pomocí cementace nebo nitridace.

Legovaná vrstva má rozdílné chemické složení oproti základnímu materiálu, tuto vrstvu nazýváme difuzní vrstvou. Difuzní vrstva se skládá buď z tuhého roztoku, nebo chemické sloučeniny, případně jejich kombinací. Prostředí, ve kterém legování probíhá, může být pevné, kapalné, nebo plynné. [3, 5]

### Cementace

Cementování je způsob zpracování, při kterém dochází k sycení povrchu uhlíkem na eutektoidní, případně nadeutektoidní koncentraci (0,8 až 1 hm. %). Po procesu cementace se provádí kalení a nízkoteplotní popouštění. Díky tomu jsme schopni dosáhnout velmi tvrdého povrchu při zachování houževnatého jádra, které má obsah uhlíku do 0,25 hm. % a je tedy neschopné vytvořit martenzit. Pro cementaci se využívají dle ČSN ocele převážně třídy 12, ale také 14, 15 a 16. [6]

Cementace se provádí v austenitické struktuře, tedy při teplotách nad  $A_3$ , jelikož rozpustnost uhlíku je v austenitu podstatně vyšší. Teploty se pohybují v rozmezí 850 až 950 °C. Samotné cementování může probíhat ve všech typech prostředí. [6]

Cementace v tuhém prostředí je nejstarší metodou. Předmět je zasypán práškovou směsí dřevěného uhlí doplněnou o uhličitán barnatý  $\text{BaCO}_3$ . Při cementační teplotě dochází k reakci mezi dřevěným uhlím a kyslíkem v uzavřeném prostoru za vzniku oxidu uhelnatého  $\text{CO}$ . Na povrchu zahřáté oceli probíhá rozpad tohoto plynu na oxid uhličitý a atomární uhlík, který je adsorbován na povrch součásti a difúzí odveden do součásti. [6]

Nejpoužívanější způsob cementace v dnešní době je cementace v plynném prostředí. Průběh procesu lze snadno regulovat složením atmosféry i teploty. Atmosféra se skládá z plynů  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Tyto plyny se tvoří spalováním propanu, ethanu, nebo butanu, případně přímým krakováním cementační atmosféry v peci. [6]

Posledním způsobem je cementace v kapalném prostředí. Pro tento způsob se používají kyanidové lázně ( $\text{KCN}$ ,  $\text{NaCN}$ ). Přestože se jedná o nejrychlejší metodu, není tento způsob cementace rozšířený, neboť kyanidové lázně jsou vysoce jedovaté. [6]

### *Nitridace*

Během nitridace dochází k syčení povrchu dusíkem. Během syčení dochází ke vzniku chemických sloučenin dusíku a železa, které dosahují tvrdosti až 1200 HV. Proces probíhá za teplot od 500 do 550 °C a dochází k obohacení povrchu součásti až na 12 hm. %. Tloušťka nitridační vrstvy se pohybuje maximálně do 0,1 mm i přes dlouhou dobu nitridování. Nitridační oceli obsahují legury  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$  a  $\text{V}$ , se kterými dusík tvoří nitridy přednostně, jelikož tyto prvky mají větší afinitu k dusíku než  $\text{Fe}$ . Tyto nitridy jsou rovněž stálejší a mají vyšší tvrdost než nitridy železa. [6]

Pro nitridaci se obvykle používá plynné prostředí, jako zdroj dusíku je plynný amoniak  $\text{NH}_3$ . Na povrchu dochází k disociaci molekuly amoniaku  $2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N} + 3\text{H}_2$  na atomární dusík a vodík. Dusík je adsorbován povrchem oceli, kde tvoří nitridy. [6]

### *Alitace*

Alitace, nebo také hliníkování, je způsob syčení povrchu hliníkem. Vrstvy se vyznačují odolností vůči oxidaci do teplot až 900 °C a odolností vůči sloučeninám síry za vyšší teploty. Alitace se nejčastěji používá pro nízkouhlíkové oceli a žáruvzdorné slitiny. Alitování můžeme rozdělit na tři způsoby. [3]

První způsob alitování probíhá zasypáním ocelového předmětu do práškové směsi obsahující 90% feroaluminia, 9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Následuje žíhání při teplotě 800 až 1000 °C po dobu 1 až 10 hodin. Podle podmínek je možné dosáhnout tloušťky difúzní vrstvy od 0,06 do 0,8 mm. Vrstva má dobrou houževnatost i odolnost vůči žáru. [3]

Kalorizování, podobně jako u prvního způsobu, probíhá zasypáním předmětu do práškové směsi, která obsahuje stejné množství feroaluminia a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , s přísadou  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Získaná vrstva má nižší houževnatost, ale vyšší obsah hliníku. [3]

Alumentování je způsob, při kterém se hliník nanese na předmět, který se difúzně žíhá v peci s ochrannou atmosférou při teplotě od 800 do 1000 °C po dobu několika hodin. Tento postup je vhodný pro větší části konstrukcí. [3]



### *Silitace*

Silitace je metoda povrchového sycení křemíkem, která patří k často aplikovaným difúzním procesům. Materiály s vyšším obsahem křemíku jsou hůře obrobitelné, a v některých případech dochází k problémům při odlévání z křemíkových slitin. Proto je výhodné použití silitace. Vrstvy vykazují vysokou odolnost proti kyselinám, tepelné oxidaci a opotřebení. Pro výrobu vrstvy pomocí kontaktní metody se používají křemíkové prášky na bázi SiC, nebo ferosilika, SiCl<sub>4</sub> a písku. Vrstvy vytvořené ze zásypu vykazují pouze malý nárůst vlastností. Daleko lepších výsledků se dosahuje pomocí plynného prostředí, které je založené na bázi SiCl<sub>4</sub>. Takto můžeme vytvořit vrstvy na legovaných ocelích a litině. [3]

### **2.2.2 S natavením substrátu**

Jedná se o metodu modifikace povrchu, kdy je legující prvek vpraven do roztaveného povrchu materiálu. Podobně jako u metody bez natavení je snaha dosáhnout podstatně odlišných vlastností na povrchu a jádra materiálu. Na rozdíl od difúzního legování dochází pouze k minimálnímu tepelnému ovlivnění jádra, tím můžeme předejít v případě některých materiálů nežádoucím jevům, jako je precipitace, nebo hrubnutí zrn.

Pro tento způsob legování se dnes často používá koncentrovaných zdrojů, jako je laser nebo elektronový paprsek. Další možností je nanést legující materiál pomocí navařování. Legující materiál může být dodáván buď v podobě drátu, který je taven a strháván k povrchu materiálu, nebo v podobě naneseného povrchového povlaku. [1, 7]

### *Legování koncentrovaným zdrojem*

Pro tento způsob se spíše využívá nanesených práškových povlaků jako legujícího materiálu, jelikož se jedná o celkově levnější proces. Pro přetavování laserem se používají výkony od 10 do 3000 MW/m<sup>2</sup> v závislosti na legujícím materiálu. Standardně se používá pro legování nízkouhlíkových ocelí chromem nebo niklem. Molybden nebo bor se používá pro tvrdé a ořezuvzdorné vrstvy. Je také možnost legování karbidu wolframu WC pro tvorbu velmi tvrdých vrstev. Tloušťka legované vrstvy se pohybuje okolo 0,10 až 0,15 mm. [1, 2, 7, 8]

### *Navařování*

Navařováním se myslí nanášení materiálu, které využívá stejných metod jako ke svařování. Takto navařený povlak je relativně tlustý, okolo 3 mm. Nejpoužívanější metodou je navařování pod tavidlem. Běžně používané materiály jsou jako v předchozím případě nízkolegované oceli, pro návar se používá niklové slitiny nebo austenitické nerezové oceli. [9]

Nevýhodou této metody je, že v některých případech jsme tvarově omezeni při nanášení, například navařování pod tavidlem je možné provádět pouze na rovné ploše. [9]

## 2.3 Soustava nikl - křemík

### 2.3.1 Nikl

Nikl (symbol Ni) je přechodný kov s protonovým číslem 28. Poprvé jej objevil v roce 1751 švédský chemik Alex Frederik Crostedt. [10]

Nikl je tvrdý stříbrně bílý kov, teplota tání za atmosférického tlaku je 1453 °C, hustota 8900 kg/m<sup>3</sup>. Krystalizuje v mřížce FCC, není polymorfní. Vykazuje ferromagnetické chování, avšak slabší než železo. Ve srovnání se stříbrem, které je nejlepší vodič elektřiny a tepla dosahuje 13,8% elektrické vodivosti a 15% tepelné vodivosti. [10, 11]

V kompaktní formě je nikl značně stabilní v atmosféře i vodě kvůli tenké pasivační vrstvě. Právě díky této odolnosti se nikl používá jako povlaky nejčastěji ocelových součástí vedle dekorativních účelů právě jako korozní ochrana. Nikl je také velmi silný katalyzátor, podobně jako platina nebo palladium, které jsou ze stejné skupiny v periodické tabulce prvků. [10, 11]

### 2.3.2 Křemík

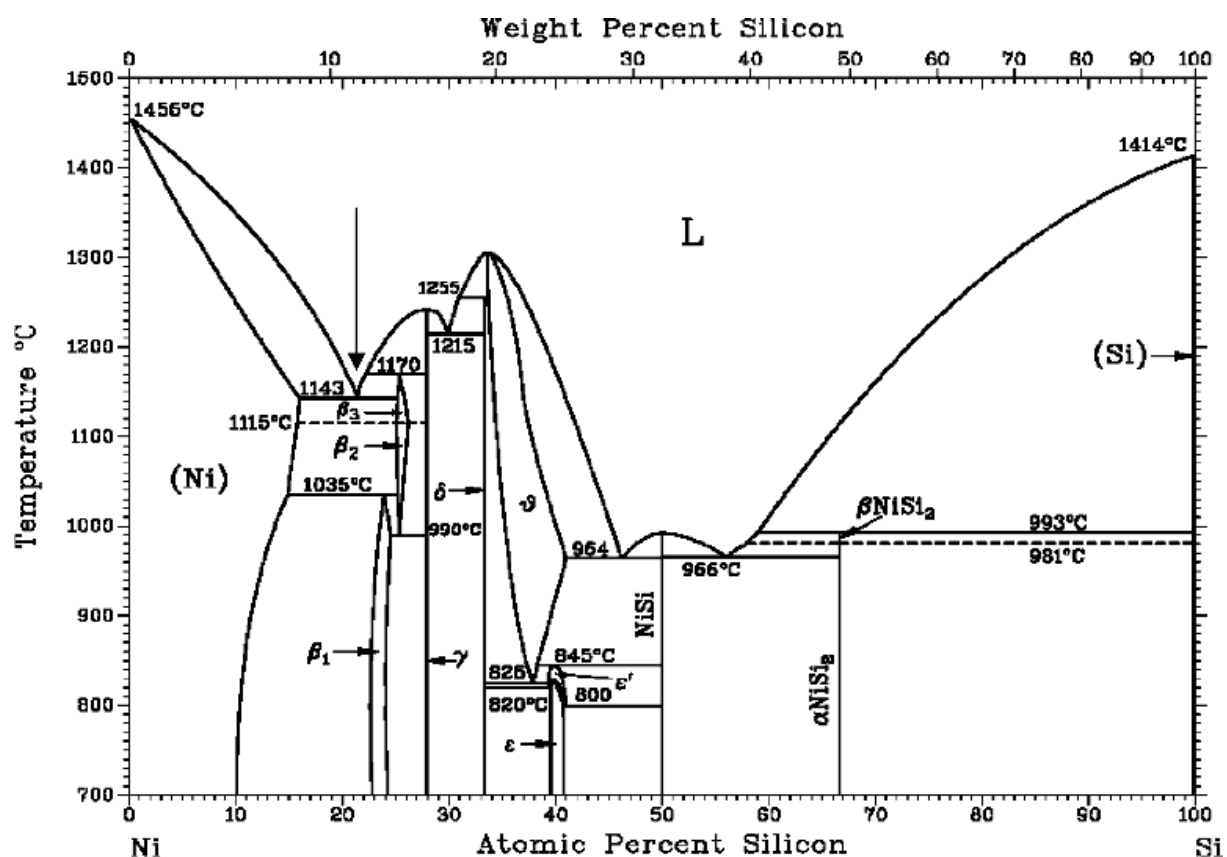
Křemík (symbol Si) je polokov s protonovým číslem 14. Začátkem 19. století byl křemík uznávaný jako prvek, ale první izolaci čistého křemíku provedl švédský chemik Jons Jakob Berzelius až v roce 1823, jelikož jej bylo značně obtížné oddělit kyslíku, na který je nejčastěji vázán. [12, 13, 14]

Křemík je polokov s vlastnostmi jak kovů, tak i nekovů. Teplota tání je za atmosférického tlaku 1410 °C, hustota 2330 kg/m<sup>3</sup>. Krystalizuje v diamantové mřížce, která vzniká specifickým prolínáním dvou FCC mřížek. Vyskytuje se ve dvou alotropických modifikacích. V první jako lesklé šedočerné jehlicovité nebo ploché krystaly, a v druhé jako amorfni hnědý prášek. [12, 13, 14]

Za pokojové teploty je křemík relativně neaktivní, s kyslíkem a dalšími prvky reaguje až za vyšší teploty. Je prakticky nereaktivní vůči vodě, páře nebo většině kyselin. [12, 13, 14]

### 2.3.3 Fázový diagram

Systém Ni-Si sestavený podle Massalskiho (Obr. 2.7) obsahuje dohromady 13 fází: tři polymorfní struktury Ni<sub>3</sub>Si ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ), Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> ( $\gamma$ ), dvě polymorfní Ni<sub>2</sub>Si struktury ( $\delta$ ,  $\theta$ ), Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> ( $\epsilon$ ,  $\epsilon'$ ), NiSi (MnP) a NiSi<sub>2</sub> ( $\alpha$ ,  $\beta$ ). [15]



Obr. 2.7: Fázový diagram Ni-Si, převzato z [16]

### $\beta_{1,2,3}$ -Ni<sub>3</sub>Si

Okolo 25 at.% Si dochází ke vzniku tří polymorfních fází  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  a  $\beta_3$  složky Ni<sub>3</sub>Si.  $\beta_1$  je nízkoteplotní fáze existující do teploty až 1035 °C. Tvoří krystalovou mřížku podle značení strukturbericht L1<sub>2</sub>.  $\beta_2$  a  $\beta_3$  vznikají při mírně vyšší koncentraci křemíku, v rozmezí teplot 990 až 1170 °C. Na rozdíl od  $\beta_1$  popsány méně, několik experimentů došlo k různým krystalickým mřížkám těchto fází, konkrétně D0<sub>15</sub>, B2 nebo B27, z nichž je nejpravděpodobnější mřížka D0<sub>15</sub>. [15]

### $\gamma$ -Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> nebo Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>

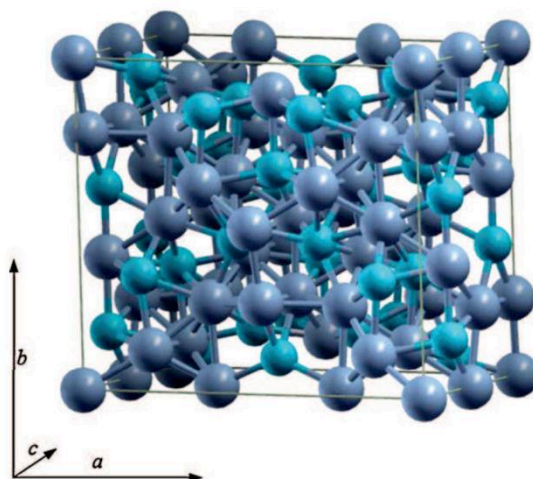
$\gamma$  fáze je intermediální sloučenina tvořící se při 28 at. % Si. Fáze krystalizuje v mřížce D8<sub>h</sub>, k teplotě tání dochází kolem teploty 1240 °C. Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> je složením velmi podobná Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, avšak při 0 K je stabilnější Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, která se považuje právě za  $\gamma$  fáze. [15]

### $\delta$ - a $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si

Podobně jako u  $\beta$ -Ni<sub>3</sub>Si značí  $\delta$  a  $\theta$  rozdílné struktury podle teploty. Ke vzniku fáze dochází při složení 33 at. % Si.  $\delta$  je stabilnější za nižších teplot do 1255 °C, tvoří mřížku C23.  $\theta$  krystalizuje v B8<sub>2</sub> mřížce, existuje od teplot 1255 do 1310 °C. [15]

### $\varepsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$

Vyskytuje se při obsahu Si okolo 40 at. %. Jedná se o orthorhombickou fázi tvořící komplexní strukturu s 80 atomy v mřížce (Obr. 2.8). Je stabilní až do teplot 845 °C. [15]



**Obr. 2.8:** Krystalická mřížka fáze  $\varepsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ , převzato z [15]

### $\text{MnP-NiSi}$

Tato intermediální fáze vzniká při 50 at. % Si, tvoří mřížku typu B31. Teplota tavení se pohybuje okolo 990 °C. [15]

### $\alpha\text{-NiSi}_2$

Poslední tvořící se fáze v mřížce C1 při koncentraci Si 67 at. %, stabilní až do teplot 981 °C. [15]

## 2.4 Silicidy

Silicidy jsou chemické sloučeniny křemíku s elektropozitivnějšími prvky, obzvláště s přechodnými kovy. Vlastnostmi se velmi podobají intermetalikům, proto jsou tak klasifikovány, i když se nejedná o sloučeninu dvou (nebo více) kovů. Bývají křehké a tvrdé, mají vysokou tepelnou i elektrickou vodivost. Hlavní využití je v elektronice, kde se používají jako přechodové vrstvy mezi vodičem a křemíkem právě kvůli dobré vodivosti. Dalšími aplikacemi mohou být ochranné povlaky, nebo jako vysokoteplotní materiály. [17]

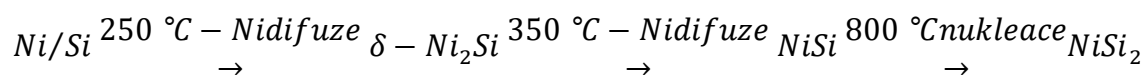
Pro základní odhad vlastností sloučeniny je nutné znát poměr křemíku a kovu. Sloučeniny s větším obsahem kovů ( $\text{M}_3\text{Si}$ ,  $\text{M}_2\text{Si}$ ) vykazují vlastnosti podobnější kovům, naopak vyšší podíl křemíku vede k tvorbě řetězců nebo sítí v krystalové mřížce. Mezi nejprominentnější fáze silicidů se řadí:  $\text{M}_3\text{Si}$ ,  $\text{M}_2\text{Si}$ ,  $\text{M}_5\text{Si}_2$ ,  $\text{MSi}$  a  $\text{MSi}_2$ . [17, 18]

### 2.4.1 Formování fází

Po mnoho let byla snaha o pochopení mechanismu tvoření první fáze M/Si systému pomocí tepelné aktivace. První predikce byly velmi komplikované a zahrnovaly mnoho aspektů z kinetiky a termodynamiky. Nyní je obecně známo, že při zahřátí první fáze vznikají na přechodu kovového filmu a Si substrátu, vzniklé fáze jsou amorfni, formování probíhá podle amorfních reakcí v pevném stavu (SSAR – z anglického Solid-State-Amorphization Reaction). Aby k formování došlo, musí být splněny 3 nezbytné podmínky [19, 20]:

- rychlá difuze jedné složky do druhé (kinetika),
- záporné směšovací entalpie amorfni směsi (termodynamika),
- dostatečně nízká teplota pro zabránění nukleaci/růstu termodynamicky výhodnějších fází. [20]

Pro případ tvorby Ni silicidů se růst řídí jednoduchou sekvencí [20]:



Difuzní koeficient Ni je podstatně větší než u Si, růst silicidů je tedy hlavně řízen podle Ni difuze.

### 2.4.2 Dělení silicidů

#### *M<sub>3</sub>Si fáze*

Jedná se o fáze s vysokým podílem kovu ve sloučenině. Křemík tvoří s několika přechodnými kovy sloučeniny s různými vlastnostmi. Za zmínku stojí hlavně Ni<sub>3</sub>Si, který vyniká relativně dobrými mechanickými vlastnostmi a jedinečnou korozní odolností. Deformační chování je podobné jako u jiných L1<sub>2</sub> fází, obzvláště pak Ni<sub>3</sub>Al. Dalšími sloučeninami jsou Cr<sub>3</sub>Si, která taktéž vykazuje možnost aplikace při vyšších teplotách, a V<sub>3</sub>Si, která je naopak supravodivá za relativně vysokých teplot T=16 K. Poslední významnější fází z této skupiny je Fe<sub>3</sub>Si, která má podobné vlastnosti jako Fe<sub>3</sub>Al. Základní mřížka je D0<sub>3</sub>, která při 800 °C transformuje do B2 mřížky. Stejně jako Ni<sub>3</sub>Si má Fe<sub>3</sub>Si excelentní korozní odolnost i obstojné mechanické vlastnosti. [17, 21]

#### *M<sub>2</sub>Si fáze*

Tyto fáze hrají velkou roli v polovodičovém průmyslu, kde se používají jako přechodové spoje. Pro povrchové kontakty se nejčastěji používají Pd<sub>2</sub>Si nebo Ni<sub>2</sub>Si, kde je potřebná tloušťka vrstvy kontrolována difuzí a optimalizovaná pomocí dalších prvků. [17]

Velmi významnou fází této skupiny je Mg<sub>2</sub>Si. Krystalizuje v mřížce C1, a její hustota je 1,88 kg/m<sup>3</sup>. Jedna z možných aplikací je v automobilním průmyslu, konkrétně materiál pístů spalovacích motorů, jelikož Mg<sub>2</sub>Si má vysokou pevnost a nízkou tepelnou roztažnost. Nevýhodou tohoto materiálu je ale křehkost, kterou můžeme snížit při vytvoření slitiny Al-Mg<sub>2</sub>Si. [17, 18]

### $M_5Si_3$

$M_5Si_3$  tvoří velké množství komplexních krystalových mřížek. U přechodových kovů primárně dochází ke krystalizaci v tetragonální  $D8_m$  struktuře, konkrétně u kovů V, Cr, Mo nebo W, menší množství intersticiální nečistot, zvláště pak uhlíku, způsobuje změnu mřížky na hexagonální  $D8_8$ , ve které krystalizují čisté silicidy kovů Ti nebo Mn. Většina těchto fází je velmi stabilní, s teplotou tání i přes 2000 °C. Výjimky tvoří  $Fe_5Si_3$ , která se vyskytuje pouze při teplotách od 825 do 1060 °C, a  $Cr_5Si_3$ , která prochází polymorfní transformací při 1500°C. [17]

Velmi významnou fází je  $Ti_5Si_3$ . Jak je již zmíněno výše, její mřížka je hexagonální  $D8_8$ . Zájem budí z několika důvodů, jako je vysoká stabilita s teplotou tání až 2130 °C, vysoká pevnost a tvrdost, a nízká hustota pohybující se okolo 4.3 g/cm<sup>3</sup>. Všechny tyto vlastnosti jsou ale vykoupeny za cenu nízké lomové houževnatosti, a tranzitní teploty 1000 °C. Stejně jako u jiných silicidů můžeme zvýšit houževnatost pomocí legování, v tomto případě přidáním Cr a Zr. Další možností je vytvoření eutektické slitiny Ti- $Ti_5Si_3$ , která má navíc dobrou creepovou odolnost. Podobné vlastnosti jako  $Ti_5Si_3$  vykazuje  $Nb_5Si_3$ , je stabilnější s vyšší teplotou tání (2484 °C), avšak je polymorfní. [17, 18]

### $MSi$

Stejně jako v případě  $M_2Si$  mají tyto fáze značný význam v polovodičovém průmyslu, obzvláště pak NiSi a PtSi. Tranzitní kovy Fe, Co, Mn nebo Cr krystalizují v mřížce B20, ušlechtilé kovy Pt, Ir, Pd a Ni tvoří mřížku B31. Mimo polovodičový průmysl můžeme aplikace u NiSi najít jako oxidicky odolné povlaky, nebo jako akumulátor tepla s vysokou tepelnou vodivostí. [17]

### $MSi_2$

Tato skupina silicidů krystalizuje ve velmi širokém spektru mřížek, konkrétně v mřížkách orthorhombických C49, C54, tetragonální C11<sub>b</sub>, a hexagonální C40. Hlavní skupinu této fáze tvoří kovy Mo, Ti, W, Ni, Cr, Co. [17]

Nejvýznamnější z této skupiny a pravděpodobně ze všech silicidů, je silicid  $MoSi_2$ . Díky excelentní oxidační odolnosti a vysoké teplotě tání 2030 °C se používá jako topná tělesa pecí do teplot až 1700 °C. Vysoká oxidační odolnost je zajištěna tvorbou  $SiO_2$  na povrchu silicidu s dobrou soudržností, k tvorbě ale dochází až za vyšších teplot. Při teplotách 300 až 600 °C dochází k oxidaci hranicích zrn a mikrostrukturních defektech, která ovlivňuje mechanické vlastnosti. Kromě oxidace má  $MoSi_2$  špatnou houževnatost z důvodu vysoké tranzitní teploty okolo 1000 °C, kterou však můžeme zlepšit pomocí mikrolegování uhlíkem. Ten snižuje množství  $SiO_2$  vyloučeného na hranicích zrn. Pro širší využití tohoto materiálu jsou velmi slibné vícefázové systémy, například  $MoSi_2$ -SiC nebo  $MoSi_2$ -TiC. [17]

Další disilicidy kovů této skupiny vykazují obdobné vlastnosti jako u jiných skupin. Pro vysokoteplotní aplikace můžeme použít  $TiSi_2$ ,  $ZrSi_2$  nebo  $CrSi_2$ , pro aplikace v elektronice jsou vhodné silicidy  $NiSi_2$ ,  $WSi_2$ ,  $VSi_2$ , nebo  $TaSi_2$ . [17]

## 2.5 Elektronový paprsek

Jako elektronový paprsek se uvažuje proud elektronů letící přibližně stejnou rychlostí a směrem. Vlastnosti svazku, dopadajícího na obráběnou nebo zkoumanou součást, ovlivňuje zdroj elektronů a elektronově-optická soustava. [22, 23, 24]

První zmínky o elektronovém svazku můžeme najít z konce 19. století, avšak k rozšíření došlo až ve 20. letech 20. století. První experimenty probíhaly s katodovými paprsky ve zředěných plynech pro natavení kovů. To je dáno interakcí svazku s materiálem, kde dochází k přeměně kinetické energie elektronů na teplo. [22, 23, 24]

### 2.5.1 Chování elektronů

Elektrony jsou elementární částice nesoucí elektrický náboj, je tedy možné je ovlivnit elektrickým nebo magnetickým polem. Klidová hmotnost elektronu je  $m=9,108 \cdot 10^{-31}$  kg a velikost elektrického náboje je  $e=1,602 \cdot 10^{-19}$  C, též nazývaný jako elementární náboj. Pokud elektron prochází stálým elektromagnetickým polem, působí na elektron Lorentzova síla [22, 23, 24]:

$$\mathbf{F}_L = q_e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.4)$$

kde:  $q_e$  je náboj elektronu,

$\mathbf{E}$  je vektor elektrické intenzity,

$\mathbf{v}$  je vektor rychlosti elektronu, a

$\mathbf{B}$  je vektor magnetické intenzity pole. [22, 23, 24]

Změnu kinetické energie elektronů při průchodu polem můžeme spočítat pomocí následující rov 2.5, pro rychlost elektronů  $v$  platí, že jsou urychleny z klidu v nerelativistickém přiblížení [22, 23, 24]:

$$E_k = |U_A q_e| = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.5)$$

kde:  $U_A$  představuje urychlovací napětí,

$m$  je hmotnost elektronu, a

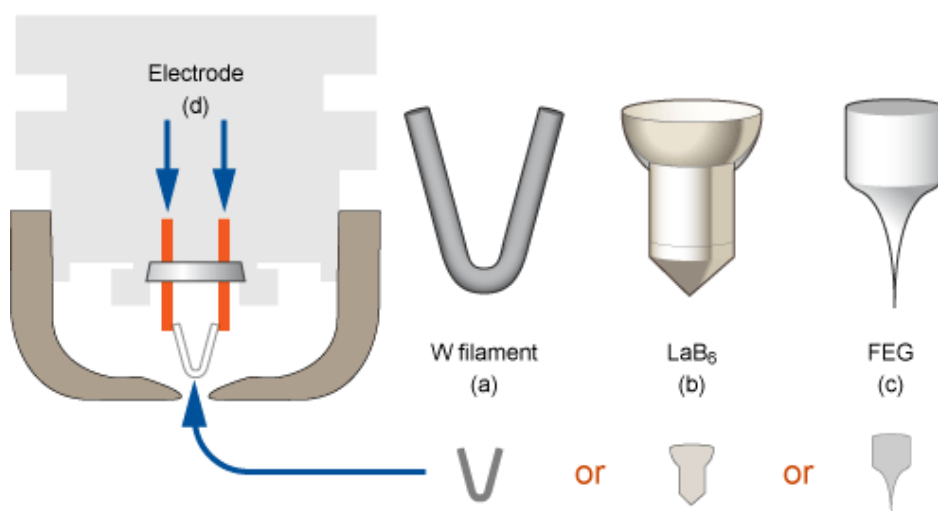
$v$  je rychlost elektronu. [22, 23, 24]

Pro vyjádření energie v částicové fyzice se používá jednotka eV (elektronvolt), která odpovídá energii elektronu urychleným elektrickým polem o velikosti 1 V ( $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ). [22, 23, 24]

### 2.5.2 Zdroje elektronů

Volné elektrony můžeme získat různými způsoby, avšak z praktického hlediska jsou vhodné pouze dvě kategorie zdrojů: termoemisní a autoemisní (Obr. 2.9). Termoemisní zdroje využívají jevu termoemise, při kterém dochází k emisi elektronů ze zahřátého povrchu kovu. Katoda má nejčastěji tvar drátu nebo pásky. Při nižších výkonech je postačující ohřev katody průchozím proudem, při vyšších výkonech se žhavení provádí nepřímo pomocným zdrojem. Teplota musí být dostatečně vysoká, aby elektrony překonaly potenciálovou bariéru. Výška potenciálové bariéry se pohybuje v řádu jednotek eV, a závisí na použitém materiálu. Termoemisní zdroje jsou vhodné pro přetavování, neboť umožňují dosáhnout proudů v řádu desítek mA. [22, 23, 24]

Autoemisní katoda oproti termoemisní umožňuje dosáhnout proudové hustoty až  $10^7 \text{ A/cm}^2$ , avšak konstrukce takové katody je obtížná. Kromě toho vyžadují tyto zdroje velmi vysoké vakuum. Tyto vlastnosti určují použití těchto zdrojů v elektronové mikroskopii. [22, 23, 24]



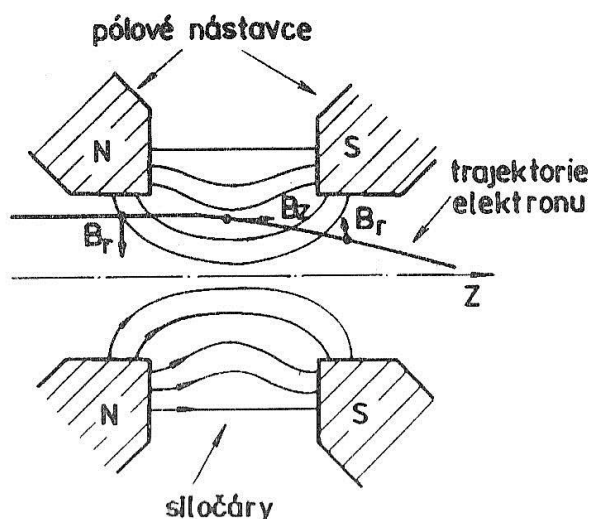
**Obr. 2.9:** Typy elektronových zdrojů, termoemisní: a) Wolframový drát a b)  $\text{LaB}_6$  katoda, a autoemisní katoda c) FEG, převzato z [25]

### 2.5.3 Prvky elektronové optiky

Zdroje elektronů však nevyzařují již usměrněný paprsek. Pro správnou funkci zařízení je nezbytné navést již usměrněný paprsek na místo použití. K tomu právě slouží elektronová optika. [22, 23, 24]

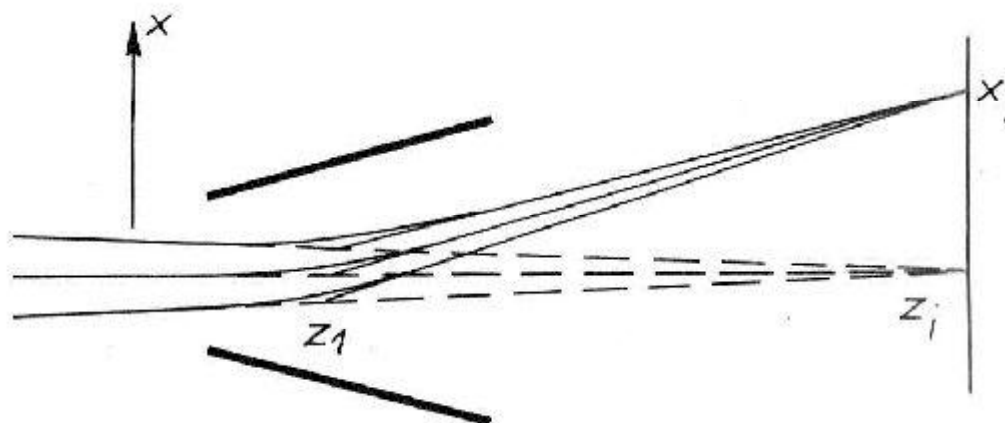
Magnetická čočka (obr 2.10) má podobný vliv na elektron jako skleněná čočka na foton, avšak pro elektrony lze použít pouze spojnou čočku. Magnetická čočka je tvořena pomocí válcové budicí cívky obklopené pláštěm z feromagnetického materiálu. Elektrický proud procházející budicí cívkou vytváří fokusační magnetické pole. Elektrony při průchodu nemění svojí rychlost, pouze směr pohybu. V určitém bodě dochází k překřížení těchto trajektorií na ose rotační symetrie. Tento bod se nazývá křížiště. Značnou výhodou magnetických čoček je snadná změna ohniskové vzdálenosti pomocí budicího proudu v cívce. [22, 23, 24]





**Obr. 2.10:** Magnetická čočka, vektory  $B_r$  a  $B_z$  jsou složky magnetického pole, převzato z [24]

Druhým prvkem optiky je deflektor. Princip deflektoru, zobrazeného na obr 2.11, spočívá ve vychýlení paprsku do potřebného místa na součásti. Deflektor se skládá ze dvou párů cívek, které budí dvě vzájemně kolmá homogenní pole pro vychylování do dvou směrů. Změnou proudu procházející cívkami v čase dostaneme pohybující se svazek po libovolné dráze. [22, 23, 24]



**Obr. 2.11:** Princip funkce deflektoru, převzato z [24]

Magnetická čočka bývá doplněna o další prvek elektronové optiky. Tímto prvkem je centrovací systém, jehož princip je pomocí magnetického pole korigovat chod elektronového svazku čočkou. Tímto se minimalizují optické vady čočky a dochází k potlačení nežádoucích efektů při změně zaostření. [22, 23, 24]

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Experimentální metody

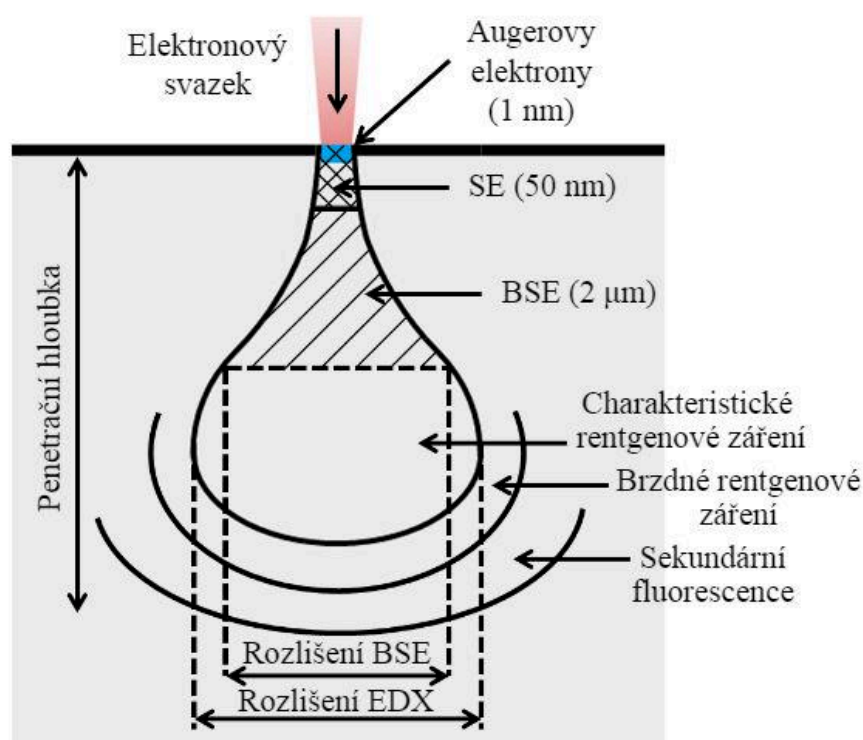
#### 3.1.1 Světelná mikroskopie

Světelná mikroskopie je nejstarší metoda vyhodnocování struktury metalografických materiálů, první mikroskop byl sestaven v roce 1864 pro pozorování meteoritů a slitin technického železa. Do dnešní doby došlo ke značnému zdokonalení světelných mikroskopu, které jsou nezbytnou součástí každé materiálové laboratoře. Princip světelného mikroskopu je založen na průchodu světelného paprsku soustavou dvou čoček, okuláru a objektivu. Paprsek se odráží od pozorovaného vzorku a vstupuje do objektivu, kde vytváří skutečný, převrácený a zvětšený obraz. Okulár následně převede obraz na neskutečný, zvětšený a přímý obraz. Celkové zvětšení je tedy dáno součinem zvětšení okuláru a objektivu. Kromě zvětšení je také důležitá rozlišovací schopnost mikroskopu, což je nejmenší vzdálenost dvou bodů, které od sebe můžeme odlišit. Rozlišovací schopnost můžeme ovlivnit změnou vlnové délky světla nebo změnou číselné apertury. Modernější mikroskopy mají jako zdroj světla LED diody, starší typy mohou mít klasické žárovky nebo výbojky. [26]

#### 3.1.2 Elektronová mikroskopie

V případě elektronové mikroskopie je nositelem informace elektron, který má oproti fotonu několikanásobně menší vlnovou délku a tím tedy lepší rozlišovací schopnost. Vlnová délka elektronů je závislá na urychlovacím napětí. V případě elektronové mikroskopie se jedná o nepřímé pozorování, odražené (nebo prošlé) elektrony jsou zachytávány v detektoru a převedeny na elektrický signál, který je pomocí softwaru zpracován na výsledný obraz. [26]

Při dopadu primárních elektronů na vzorek může docházet k pružným a nepružným srážkám s elektrony v materiálu, od toho se odvíjí vystupující signál z materiálu. Vznik těchto signálů v závislosti na hloubce je zobrazen na Obr. 3.1, nazývaného jako „penetrační hruška.“ V případě pružných srážek jsou elektrony vychýleny jádrem atomu, celková energie se ale nemění. Signál z pružných srážek je nazýván jako zpětně odražené elektrony. U nepružných srážek dochází při průchodu primárního elektronu elektronovým obalem k vyražení elektronu z obalu, který vystupuje jako signál z materiálu. Tyto elektrony se nazývají sekundární, mají však podstatně menší energii oproti zpětně odraženým, proto jsme schopni je detekovat pouze na povrchu vzorku, v řádu desítek nm. Posledním důležitým signálem je charakteristické rentgenové záření. Elektrony primárního svazu předávají svojí energii elektronům v elektronovém obalu, které se díky tomu dostávají do vyšších orbitalových hladin. Pro zachování rovnováhy se elektrony následně vrací do nižší hladiny, avšak přebytek energie je vyzářen v podobě rentgenového záření. Každý prvek vyzařuje toto záření o konkrétní vlnové délce, a tedy jsme schopni od sebe rozlišit jednotlivé prvky. [26]



**Obr. 3.1:** Signály vznikající dopadem primárního svazku - Penetrační hruška, převzato z [23]

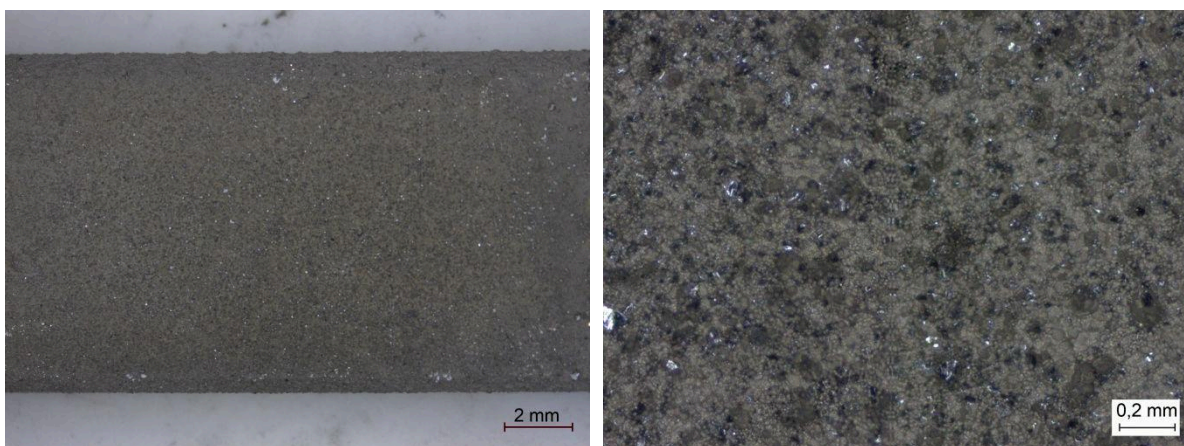
### 3.1.3 Měření mikrotvrdosti

Měření tvrdosti se používá pro rychlý odhad mechanických vlastností. Samotná tvrdost je definována jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. Standardně se používají 3 typy měření podle materiálu: Brinell, Vickers, a Rockwell. V případě mikrotvrdosti se jedná o metodu podle Vickerse, indenter má tvar diamantového jehlanu s vrcholovým úhlem  $136^\circ$ . Zatížení je nutné volit tak, aby nedocházelo k praskání materiálu v okolí vpichu, v případě pórovitého materiálu by nemělo docházet k proboření. Pro měření mikrotvrdosti vzorků bylo zvoleno zatížení HV 0,1. Na každém vzorku bylo provedeno celkem 10 měření, 5 na přetavené vrstvě, a 5 na substrátu, výsledná tvrdost je brána jako průměr hodnot z těchto měření. Pro měření byl použit mikrotvrdoměr LECO LM 247AT. [26]

### 3.2 Popis experimentálního materiálu

Jako experimentální materiál byl použitý substrát z austenitické oceli, který byl galvanicky pokovený niklem s křemíkovými zrnky ve vrstvě. Zhruba polovina takto vytvořeného povlaku byla tvořena křemíkovými zrnky o velikosti až 50  $\mu\text{m}$ . Tloušťka vyloučeného povlaku byla průměrně 100  $\mu\text{m}$ . Povrch povlaku je vyobrazen na obr 3.2.

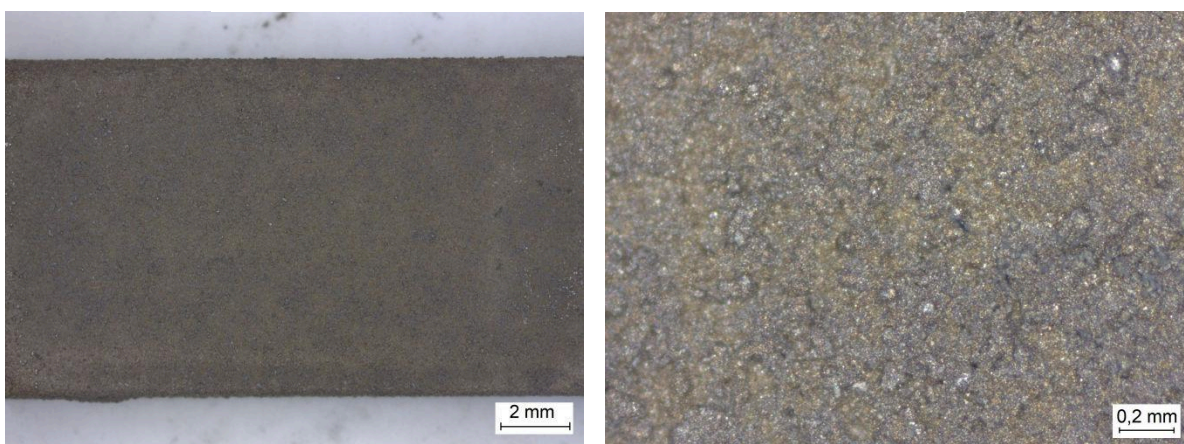
Další část experimentálního materiálu byla tvořena vzorky vyžehánými na teplotu 1000  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 6 hodin. Vlivem difuze došlo k úplnému difuznímu promísení niklu a křemíku. Povrch povlaku po vyžehání je zobrazen na obr. 3.3.



a)

b)

**Obr. 3.2:** Povrch experimentálního materiálu po vyloučení niklového povlaku s křemíkovými zrnky před natavením, lesklé částice představují krystalický křemík, dokumentováno při zvětšení a) 0.63 $\times$ , b) 5 $\times$



a)

b)

**Obr. 3.3:** Povrch experimentálního materiálu po žehání, světlejší oblasti jsou bohatší na nikl, naopak tmavší na křemík, dokumentováno při zvětšení a) 0.63 $\times$ , b) 5 $\times$

### 3.3 Výroba a příprava vzorků

Substrát vzorků byl vyrobený z austenitické oceli 17 240. Plech o tloušťce 4 mm byl nařezán na pásy o velikosti 50x10 mm. Vrstva byla vyloučena z jedné strany pásu 20 mm od okraje.

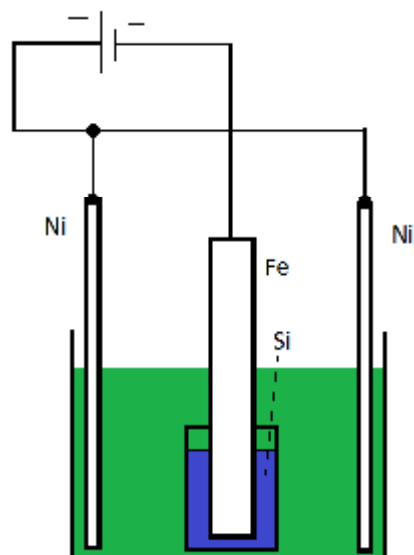
Pro správnou funkčnost povlaku je nezbytné pokovovaný povrch připravit. V případě použití čistého kovu pro dekorální účely je nutné povrch mechanicky ošetřit, jelikož veškeré nerovnosti se projeví i na vyloučené vrstvě. V tomto případě však není tento krok nutný kvůli zanesení křemíkových zrn do vrstvy. Dalším krokem je odmaštění nanášeného povrchu, v tomto případě za pomoci vídeňského vápna. Poslední operací před samotným pokovením je moření v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 10%. Moření se provádí pro odstranění pasivační vrstvy vyloučené na povrchu materiálu.

Pro niklování byla použita síranová Wattsova lázeň. Niklování probíhalo za teploty 55 °C při konstantním proudu. Zapojení obvodu je zobrazeno na obr 3.4 včetně schématu zapojení. Výroba konečné vrstvy byla rozdělena do dvou částí. První část zahrnovala přichycení křemíkových zrn do vyloučené niklové vrstvy. Ocelové substráty byly vloženy do nádoby (obr 3.5) naplněné křemíkovým práškem. Poté bylo zahájeno niklování o proudové hustotě 1,5 A/dm<sup>2</sup>. Vyloučená vrstva niklu na substrátu v tomto případě funguje jako pojivo pro nejbližší křemíková zrna. Po přichycení zrn následovala druhá část, byla odstraněna klíčka s volnými křemíkovými zrny, a následovalo niklování o větší proudové hustotě 2 A/dm<sup>2</sup> pro rychlejší růst niklu a úplné obalení křemíku. Pro snazší práci při přetavování byl postup první a druhé části zopakován pro zvětšení výsledné vrstvy.

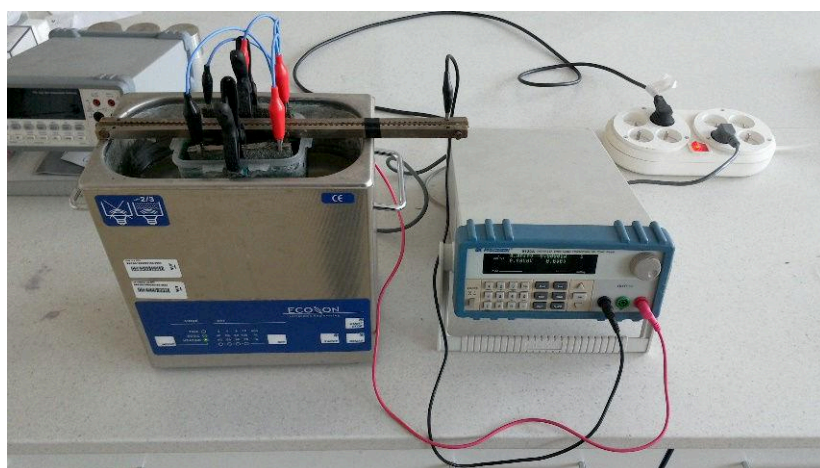
Celkem bylo vytvořeno 17 pásků, z toho bylo 8 vzorků žíháno při teplotě 1000°C po dobu 6 hodin v peci s inertní atmosférou. Žíhání bylo provedeno z důvodu vytvoření prvních silicidů pomocí difuze za dosažením lepší soudržnosti vrstvy se substrátem a křemíku v niklu. Vrstvy na páskách pak byly za pomoci elektronového paprsku přetaveny různými způsoby pro zjištění optimálního způsobu. V Tab 3.1 je uvedeno nastavení elektronového paprsku pro každý vzorek

Z přetavených vzorků byly pomocí automatické kotoučové pily Leco MSX 250 nařezány konce pásků, ze kterých se vytvořily metalografické vzorky. Pro pozorování struktury vrstvy musí být vzorky vybroušeny, vyleštěny a naleptány. Broušení probíhalo pomocí SiC brusných papírů s postupně zvyšující se zrnitostí, od P500 do P4000. Mezi každou výměnou brusných papírů je nutné důkladně očistit vzorek i přístroj. Vzorky je během broušení nutné chladit vodou. Leštění bylo provedeno diamantovou pastou s velikostí zrn 0,7 μm, která byla aplikována na magnetickou podložku. Jako chladicí médium a smáčedlo byl použit etanol. V obou případech byl použitý přístroj Strues Pedemin-2. Na závěr je nutné vyleštěný vzorek naleptat. Leptání bylo provedeno pomocí směsi kyselin HNO<sub>3</sub> a HCl, známe též pod názvem lučavka královská. Doba leptání byla přibližně 30 vteřin, nejdříve docházelo k naleptání struktury substrátu a poté přetavené vrstvy. Po leptání byly vzorky opláchnuty etanolem a vysušeny horkým vzduchem.





a)



b)

**Obr. 3.4:** Zapojení obvodu pro galvanické niklování: a) zjednodušené schéma obvodu, převzato z [26], b) skutečné zapojení



**Obr. 3.5:** Nádobka s křemíkovým práškem

Vzorek	Proud svazku [mA]	Rychlost svazku [mm/s]	Rozostření [mA]	Obrazec svazku	Rozměry obrazce [mm]		Frekvence obrazce [Hz]	Předehřev [°C]	Pozn.
					X	Y			
Vz. 1	6	15	100	Pole	12	0	4136	-	
					10	0	1000	-	
Vz. 2	2	5	100	Meandr	0.25	10	10	-	
Vz. 3	10	15	100	Meandr	0.5	10	5	-	
Vz. 4	5	25	100	Meandr	1	10	12.5	-	
Vz. 5	5	25	100	Meandr	1	10	12.5	850	
Vz. 6	6	15	100	Bod	0	0	1000	850	
Vz. 7	19	15	100	Meandr	0.25	10	30	850	
Vz. 8	0-5	0	0		Ohřev až do natavení				
Vz. 9	0-5.5	0	0		Ohřev až do natavení				Žíhané
Vz. 10	19	15	100	Meandr	0.25	10	30	850	Žíhané
Vz. 11	17	15	100	Meandr	0.25	10	30	850	Žíhané
Vz. 12	6	5	100	Meandr	0.25	10	10	850	Žíhané
Vz. 13	26	15	300	Meandr	0.25	10	30	850	Žíhané
Vz. 14	17	15	100	6 bodů	0	10	1000	850	Žíhané
Vz. 15	13	5	100	6 bodů	0	10	1000	850	Žíhané

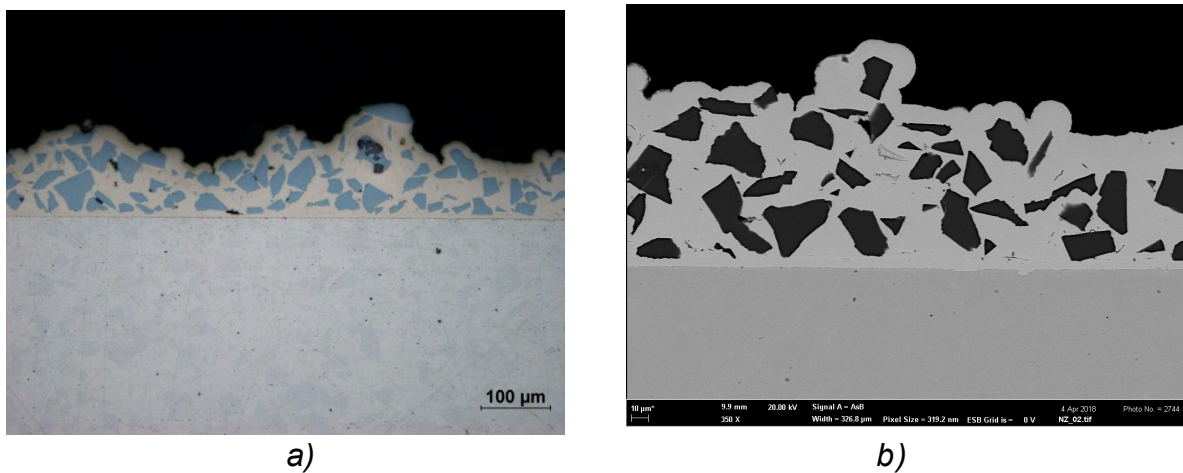
**Tab. 3.1:** Použité parametry elektronového svazku

## 4 VÝSLEDKY

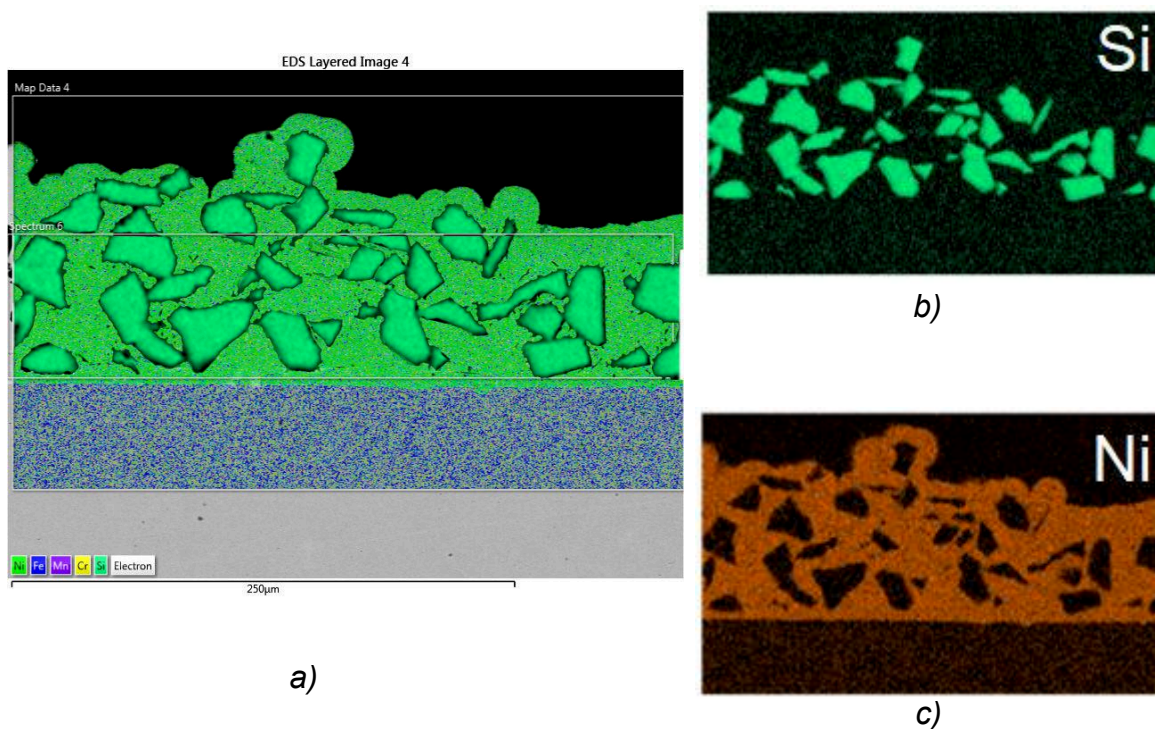
### 4.1 Porovnávací vzorky

#### 4.1.1 Vzorek tepelně nezpracovaný

Tento vzorek slouží jako vizuální porovnání s vzorky přetavenými. Struktura vzorku je tvořena jasně rozlišitelnými křemíkovými zrny tmavé barvy zabalené v niklovém povlaku (obr 4.1), ověřená chemickou analýzou (obr 4.2). Křemíková zrna dosahují velikosti až 50  $\mu\text{m}$ . Mikrotvrdost austenitického substrátu je 232 HV, niklového povlaku 341 HV a křemíkových zrn 1254 HV.



**Obr. 4.1:** Vzorek tepelně nezpracovaný, a) SM dokumentováno při zvětšení 200 $\times$ ; b) EM- BSE dokumentováno při zvětšení 350 $\times$

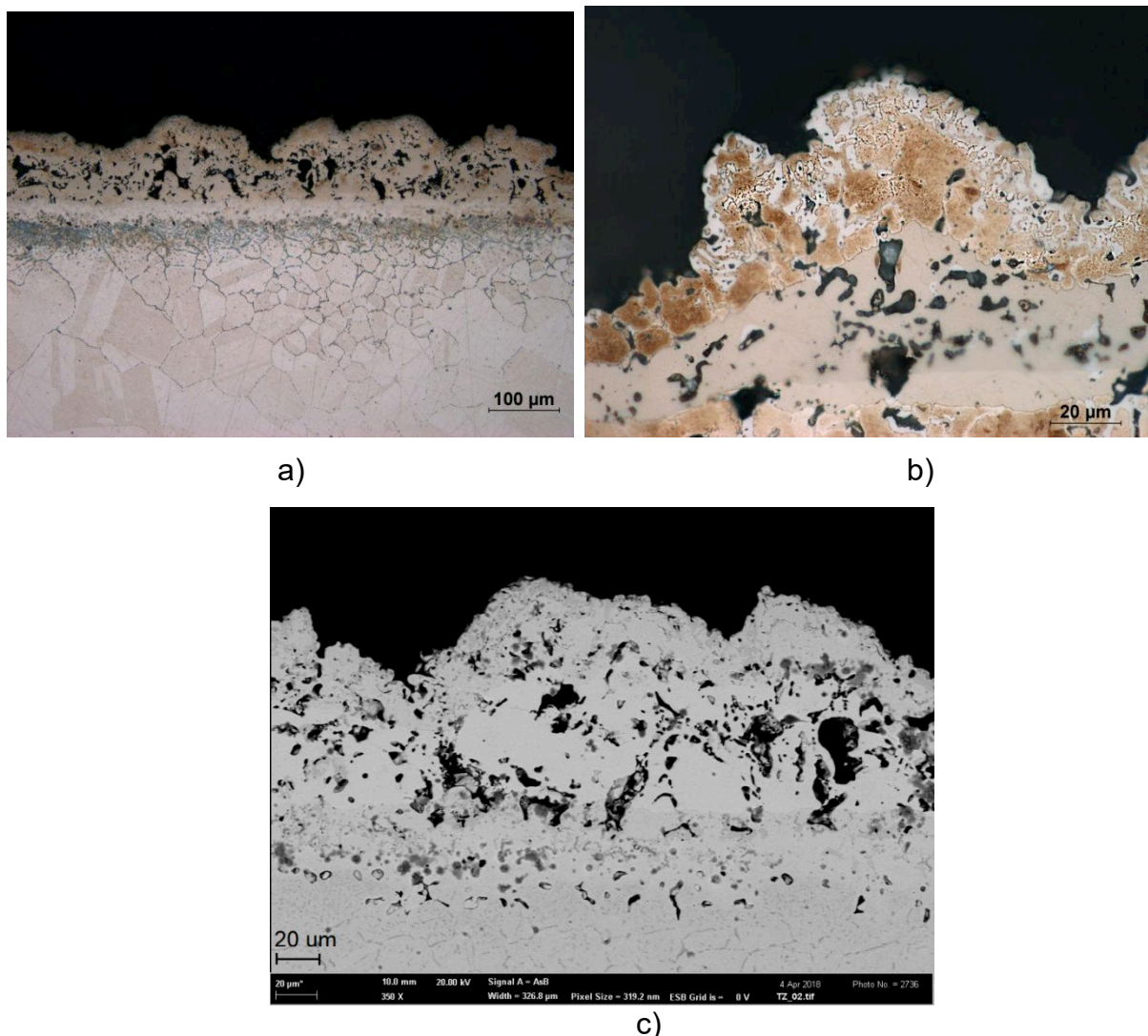


**Obr. 4.2:** Vzorek tepelně nezpracovaný, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah křemíku, c) obsah niklu

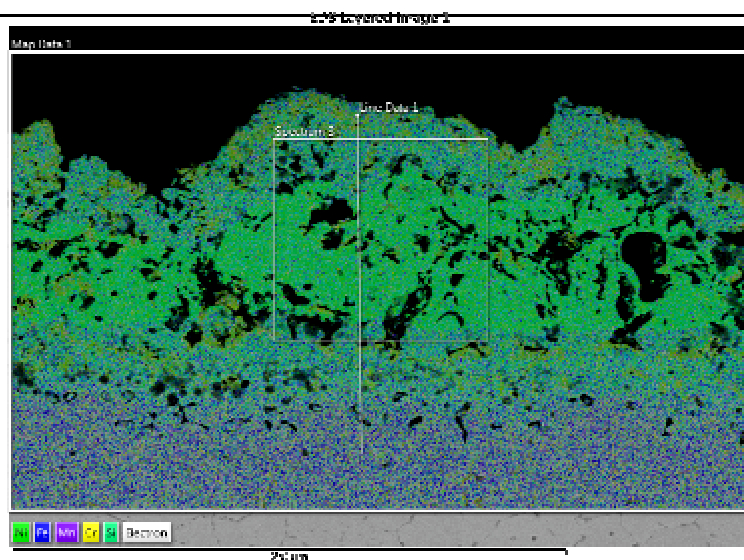


#### 4.1.2 Vzorek žíhaný nepřetavený

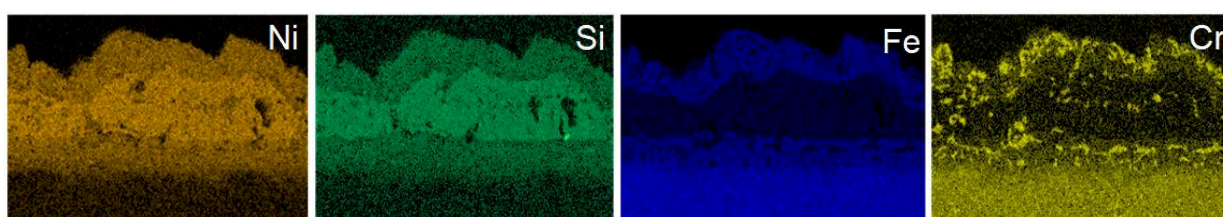
Tento vzorek, stejně jako nežíhaný, slouží k porovnání struktury s přetavenými vyžíhanými vzorky. Strukturu tvoří difúzně zreagovaný povlak niklu a křemíku (obr 4.3). Ze světelné mikroskopie je možné rozlišit přítomnost několika fází, které jsou jasně odlišitelné na mapě chemického složení (obr 4.4). Liniová chemická analýza (obr 4.5) potvrzuje přítomnost žádaných niklových silicidů uprostřed vrstvy. Mikrostruktura je převážně tvořena niklovými silicidy uprostřed povlaku, na povrchu došlo k vytvoření vrstvy železa s lokálně vyloučeným chromem. Cílem žíhání však bylo difúzně propojit povlak se substrátem, proto těmto fázím nebyla věnována pozornost. Přítomnost původních křemíkových zrn je neznatelná. Vyžíhaný povlak má značnou pórovitost, to je způsobeno rozdílnou rychlostí difúze křemíku a niklu, tento jev se nazývá Kirkendallův jev. Mikrotvrdost povlaku je značně ovlivněna pórovitostí, průměrně však dosahovala 510 HV, mikrotvrdost substrátu je 228 HV.



**Obr. 4.3:** Vzorek žíhaný nepřetavený, SM a) dokumentováno při zv. 200×, b) detail povlaku, dokumentováno při zv. 1000×, EM-BSE c) dokumentováno při zv. 350×



a)



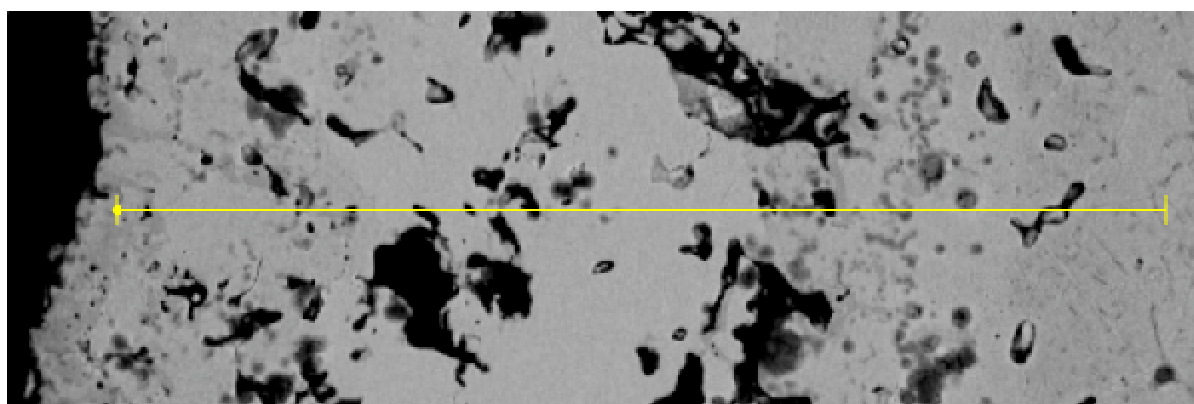
a)

b)

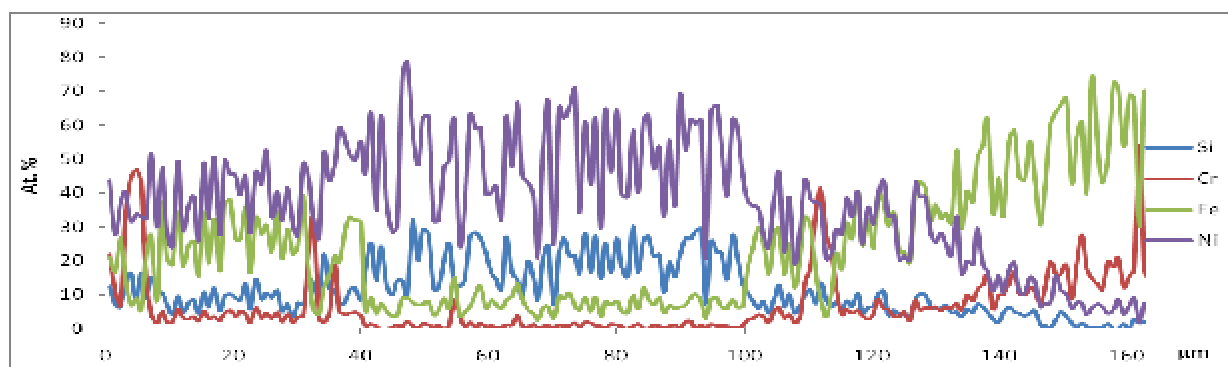
c)

d)

**Obr. 4.4:** Vzorek žíhaný nepřetavený, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



a)



b)

**Obr. 4.5:** Vzorek žíhaný nepřetavený, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) naměřené hodnoty chemického složení

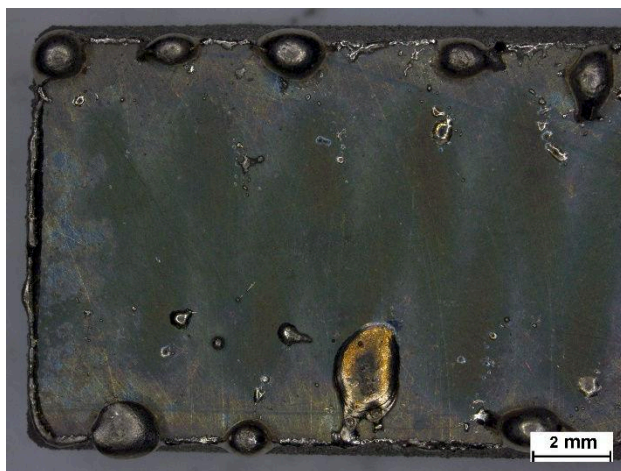
## 4.2 Přetavené nepředžíhané vzorky

### 4.2.1 Vzorky 1-4

Tyto vzorky lze shrnout do jedné kategorie, jelikož výsledné povlaky po přetavení byly prakticky stejné, nezávisle na nastavení paprsku při přetavování. U těchto vzorků nedošlo k natavení substrátu, ale pouze povlaku. Vzorky 1-4 se po roztavení vlivem povrchového napětí sbalily do kapiček, převážně po stranách pásků (obr. 4.6). Tyto kapičky mají velmi špatnou adhezi k povrchu substrátu.

Mikrostruktura těchto povlaků je značně pórovitá, vzorky 2, 3 a 4 jsou tvořeny pouze dendrity bez náznaku jiné fáze. Mikrostruktura vzorku 1 (obr. 4.7) je převážně také dendritická, ve struktuře jsou však přítomny jiné fáze, konkrétně čistý nikl a homogenní silicid typu  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Dendrity jsou tvořeny směsí tuhého roztoku a silicidu  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , s atomárním obsahem přibližně 80% Ni a 20% Si, mezidendritické prostory jsou mírně bohatší na křemík. Mapa chemického složení vzorku 1 je zobrazena na obr. 4.8. Obr. 4.9 ukazuje průběh chemického složení přes přítomné fáze v mikrostruktuře.

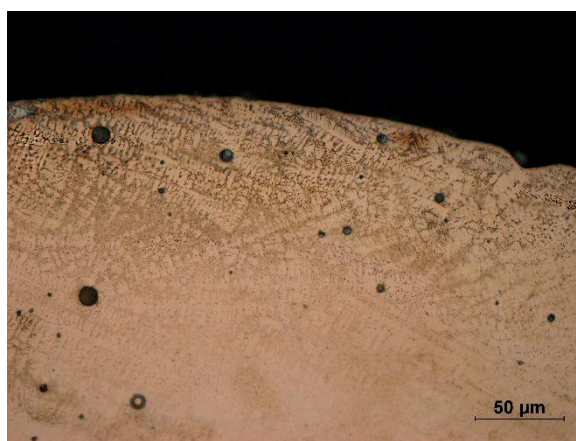
Mikrotvrdost těchto vzorků se mírně lišila pro každý vzorek, vzorek 1 má nejmenší tvrdost 351 HV. Vzorek 2 a 3 mají hodnoty tvrdosti stejné, konkrétně 550 HV. Vzorek 4 měl tvrdost 675 HV, nejvyšší z této série. Naměřené hodnoty mikrotvrdosti ale mohou být ovlivněny pórovitostí materiálu.



Obr. 4.6: Povrch vzorku 3, dokumentováno při zv. 0.63×



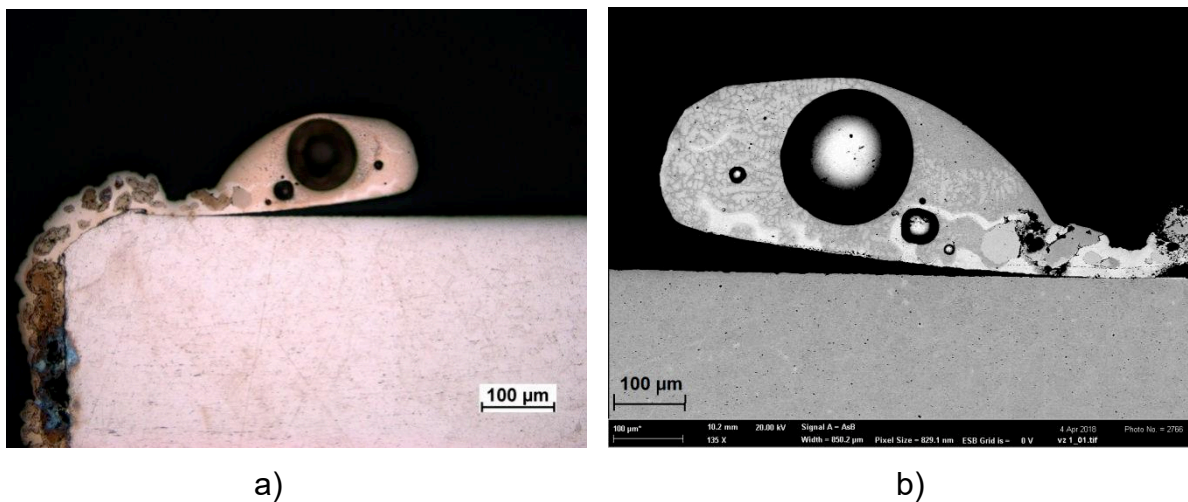
a)



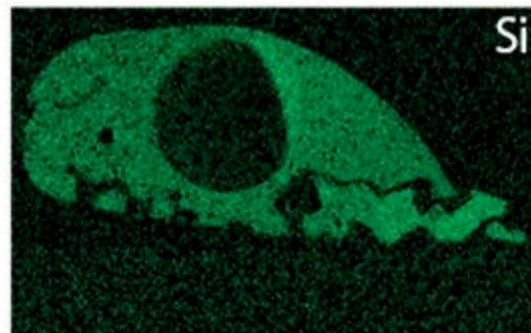
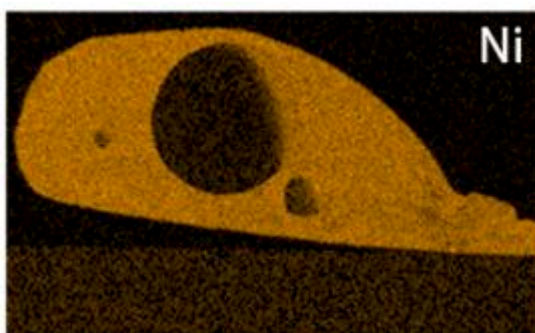
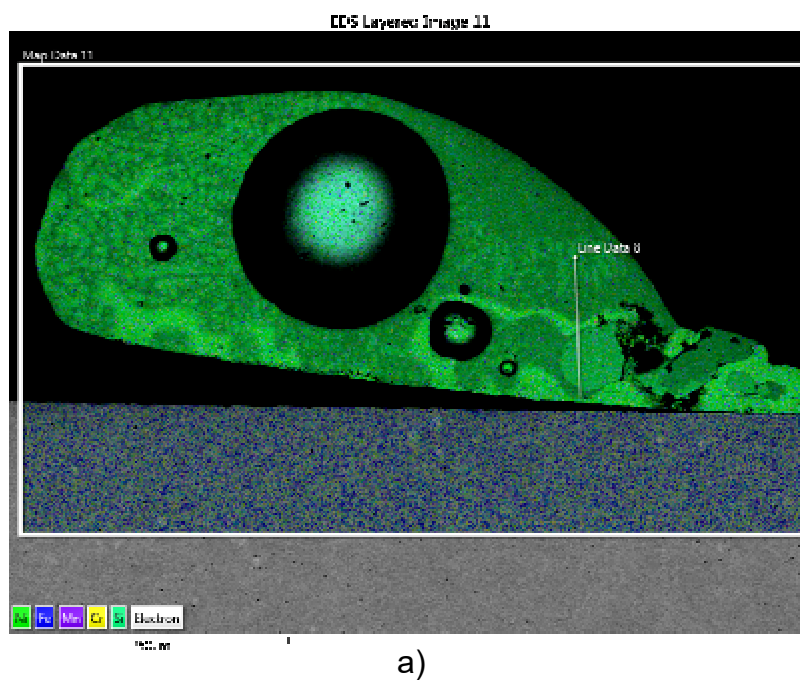
b)

Obr. 4.7: Vzorek 3, SMA dokumentováno při zv. 100×, b) detail snímku, dokumentováno při zv. 500×

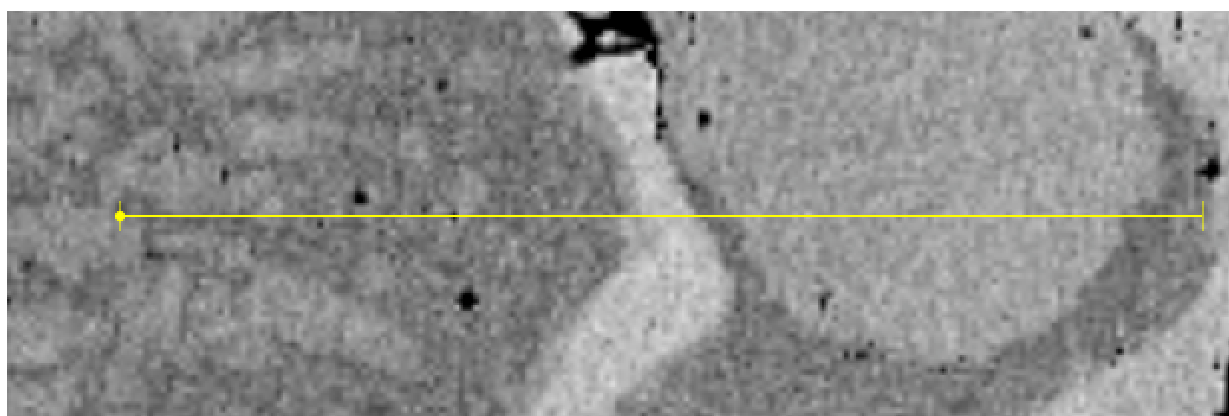




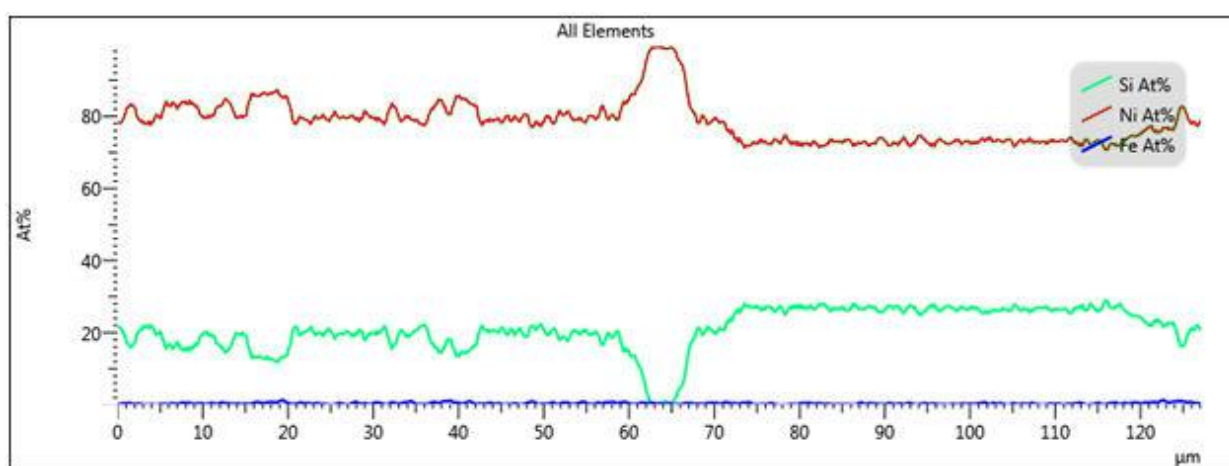
**Obr. 4.8:** Vzorek 1, SM a) dokumentováno při zv.200×, EM-BSE b) dokumentováno při zv. 135×



**Obr. 4.9:** Vzorek 1, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku



a)



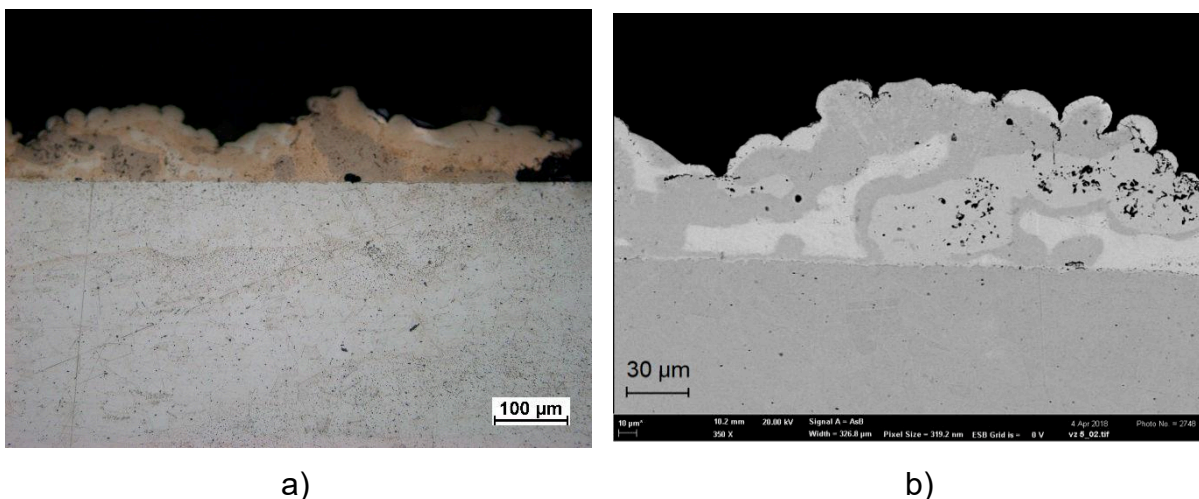
b)

**Obr. 4.10:** Vzorek 1, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) naměřené hodnoty chemického složení

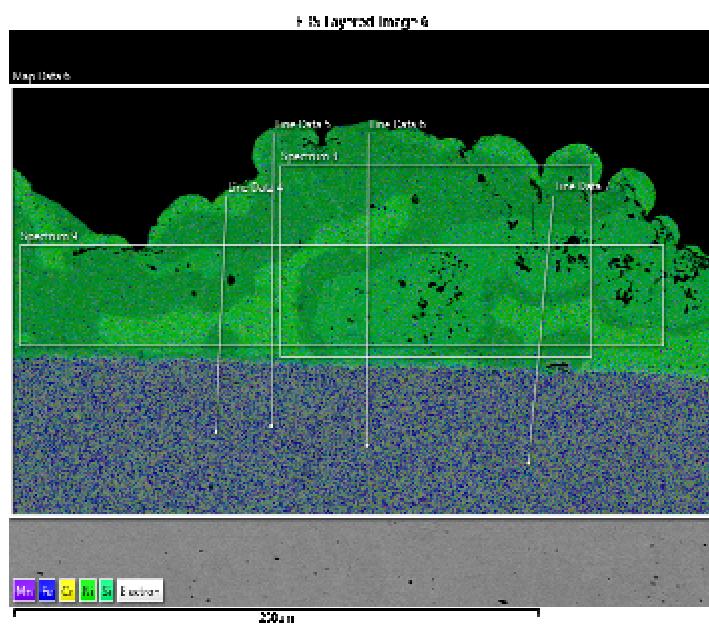
#### 4.2.2 Vzorek 5

U vzorků 1-4 i přes několik modifikací parametrů paprsku se nepodařilo nanesenou vrstvu dostatečně propojit se substrátem. Proto se od vzorku 5 zavedl předehřev na 850 °C, aby nebyl teplotní šok během přetavování tak veliký. Parametry paprsku pro přetavení byly stejné jako u vzorku 4. Předehřev se pozitivně projevil na přilnavosti vrstvy, avšak podobně jako u předchozích vzorků byla většina povlaku ze středu odprášena. Mikrostruktura je tvořená podobně jako u vzorku 1, vyskytuje se zde čistý nikl, uprostřed povlaku je silicid  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , a zbytek vrstvy je tvořen opět směsí tuhého roztoku a silicidů (obr 4.11). Obr 4.12 a obr. 4.13 ukazují mapu a průběh chemického složení přes vrstvu na původní povrch substrátu. V případě čistého silicidu je však patrná značná pórovitost, která se vyskytuje u vyžíhaných vzorků.

Mikrotvrdost byla značně ovlivněna heterogenitou povlaku. V místě silicidu  $\text{Ni}_3\text{Si}$  byla naměřena tvrdost 1100 HV, v tuhém roztoku niklu a křemíku 675 HV, a v případě čistého niklu 174 HV. Naměřená tvrdost substrátu je 183 HV.



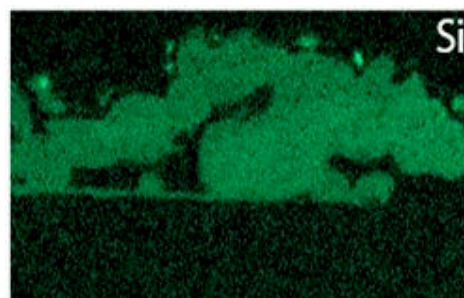
**Obr. 4.11:** Vzorek 5, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE, dokumentováno při zv. 350×



a)

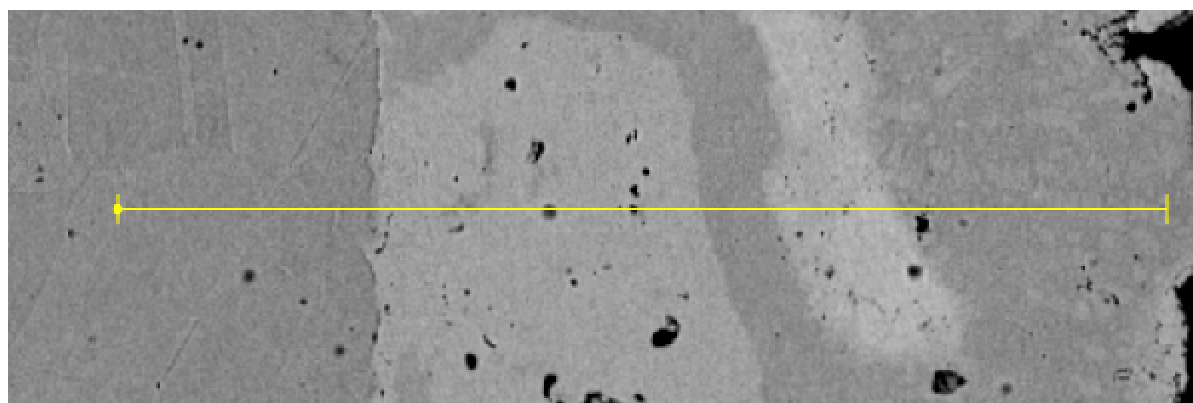


b)

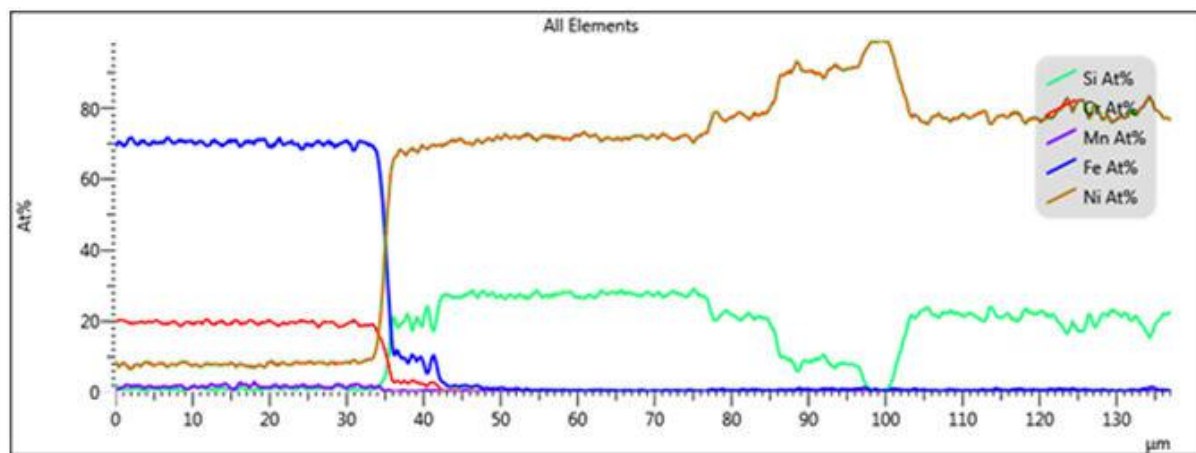


c)

**Obr. 4.12:** Vzorek 5, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku



a)



b)

**Obr. 4.13:** Vzorek 5, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) naměřené hodnoty chemického složení

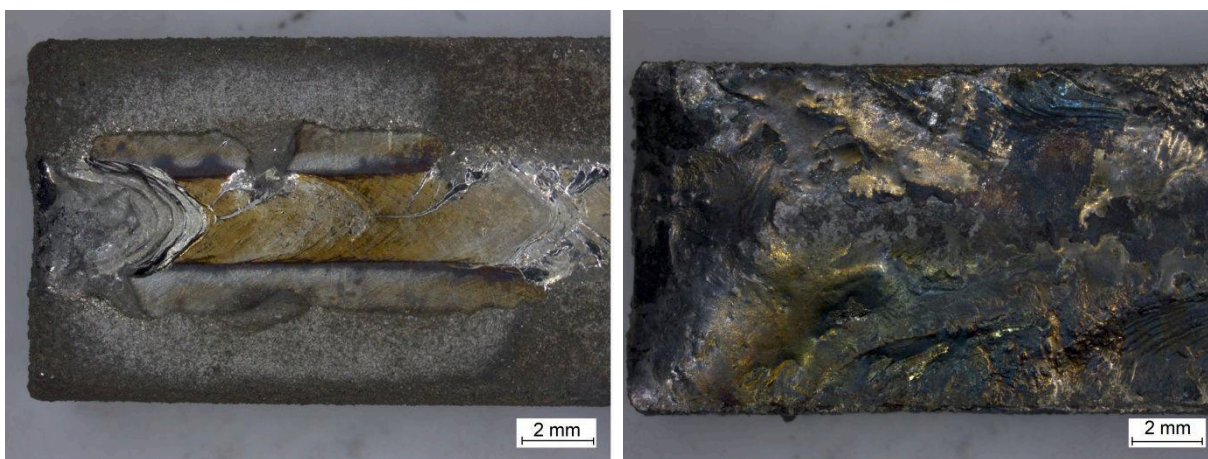


### 4.2.3 Vzorek 6 a 7

Vzorky 6 a 7 jsou podstatně odlišné od předchozích vzorků, avšak z hlediska mikrostruktury a chemického složení prakticky stejné mezi sebou. Povrchy těchto vzorků jsou zobrazeny na obr. 4.14. Vzorek 6 byl přetaven bodovým obrazcem, k promíchání povlaku do substrátu proběhlo jenom v několika místech. U vzorku 7 byl k přetavení použitý podstatně větší proud svazku, který se projevil na povrchu povlaku. Došlo k natavení celého povlaku včetně velké části substrátu.

Mikrostruktura obou povlaků je převážně homogenní, tvořená dendrity. Na povrchu však místy dochází k tvorbě nových eutektických fází (obr. 4.15). Plošná chemická analýza na obr. 4.16 ukazuje rozložení prvků. Světlejší fáze jsou složeny z tuhého roztoku Ni a Fe, obohacené chromem, tmavší fáze jsou bohatší na křemík a nikl. Průběh chemického složení je zobrazen na obr. 4.17.

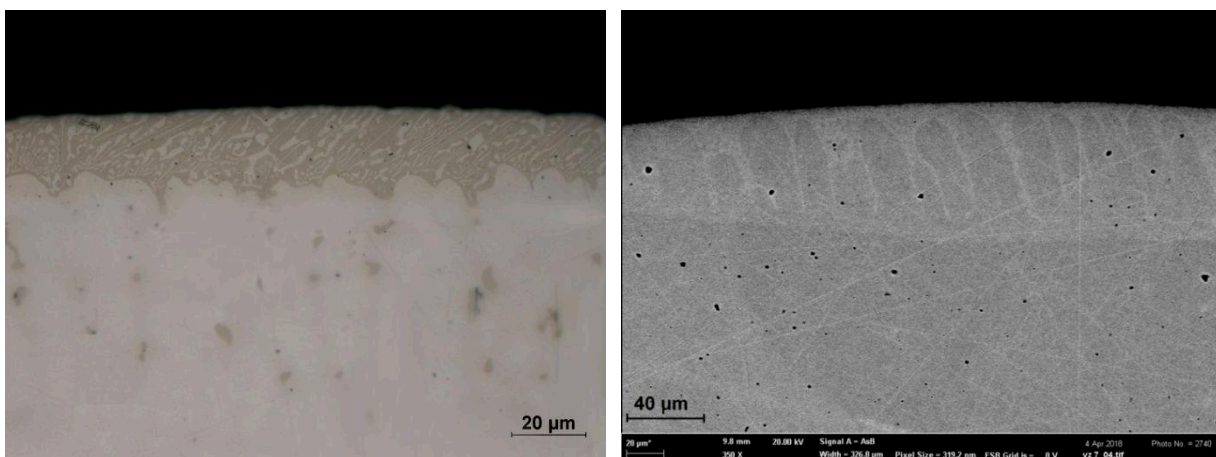
Mikrotvrdost je také podstatně ovlivněna parametry svazku. Nízký obsah křemíku v povlaku má za následek snížení tvrdosti na hodnotu 175 HV u vzorku 6, a 155 HV u vzorku 7. Naopak tvrdost substrátu pro oba vzorky zůstává stejná, přibližně 180 HV.



a)

b)

**Obr. 4.14:** Povrchy vzorků a) vz. 6, dokumentováno při zv. 0,63×, b) vz. 7, dokumentováno při zv. 0,63×

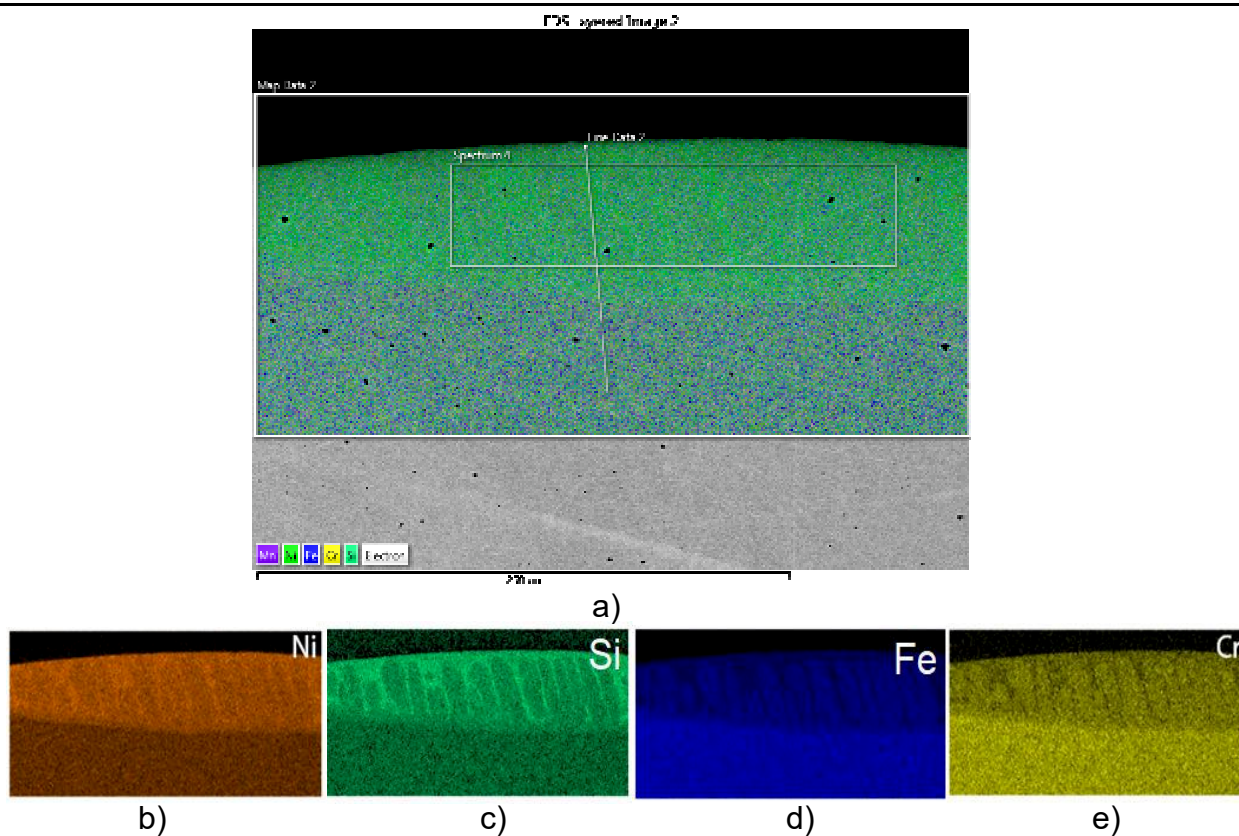


a)

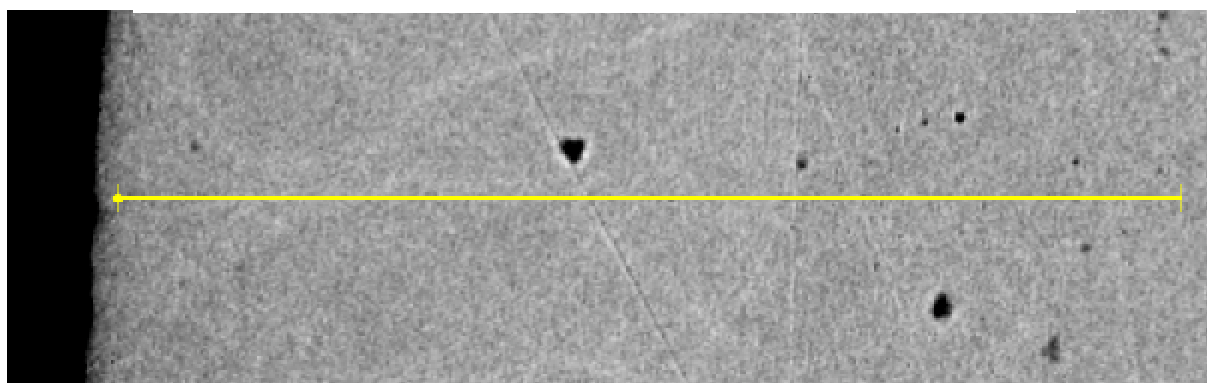
b)

**Obr. 4.15:** Vzorek 7, a) SM, dokumentováno při zv. 1000×, b) EM-BSE, dokumentováno při zv. 350×

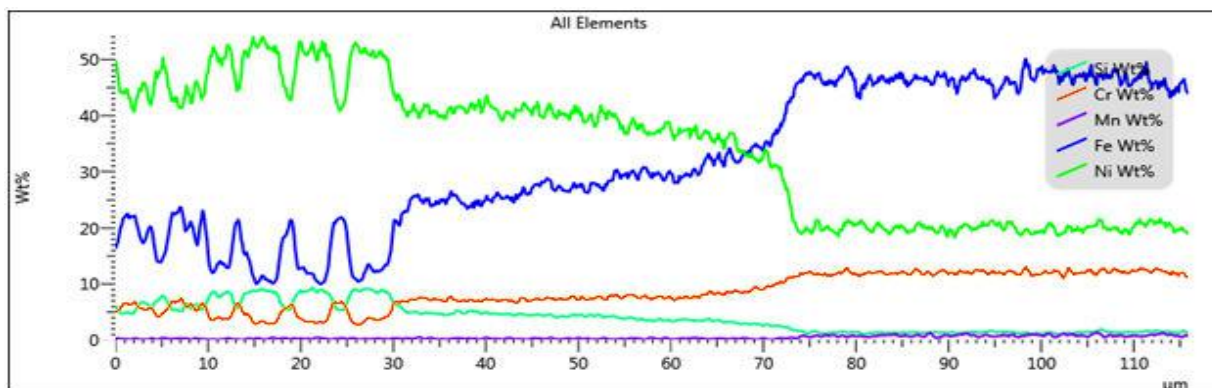




**Obr. 4.16:** Vzorek 7, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



a)



b)

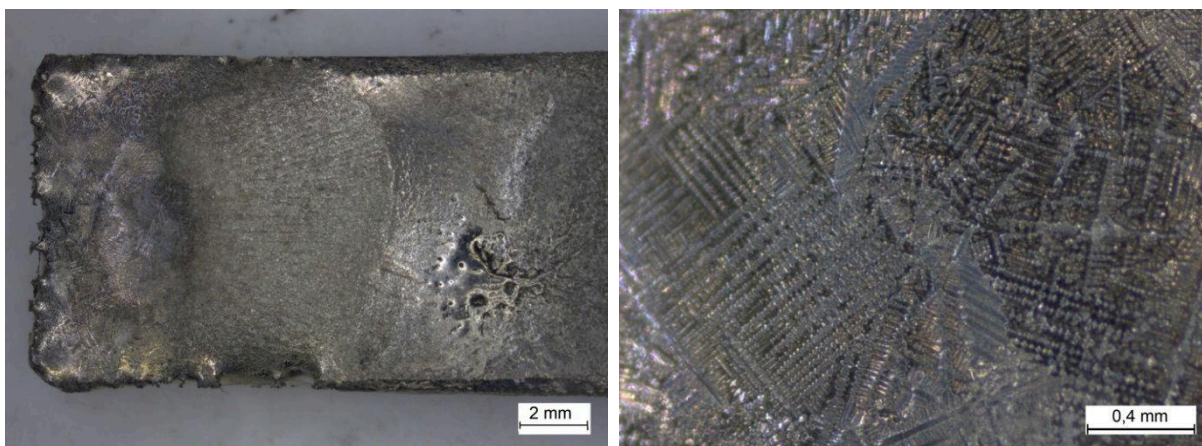
**Obr. 4.17:** Vzorek 7, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení

#### 4.2.4 Vzorek 8

Vzorek 8 je posledním nevyžíhaným vzorkem. Postup přetavení však v tomto případě probíhal jinak. Nanesený povlak byl pomalu předehříván, až došlo k roztavení povlaku při teplotě okolo 1300 °C. Výdrž na této teplotě byla zhruba okolo 3 minut. Ve středu plátku s povlakem bylo během procesu možné pozorovat taveninovou lázeň. Na obr. 4.18 je patrné rozpouštění substrátu vzniklou taveninou povlaku. Tím se vysvětluje značně vysoký obsah železa v povlaku zjištěného pomocí chemické EDS analýzy (obr. 4.20).

V mikrostruktuře ze světelného mikroskopu můžeme opět pozorovat dendrity (obr. 4.19). Tyto dendrity však dosahují relativně velkých velikostí až 1 mm. Ve vrstvě je vidět mírná pórovitost, jedná se o mikrostaženiny. Struktura je relativně homogenní, na okrajích dendritů dochází k segregaci, segreguje hlavně křemík, který v mezidendritických prostorech tvoří další sloučeniny.

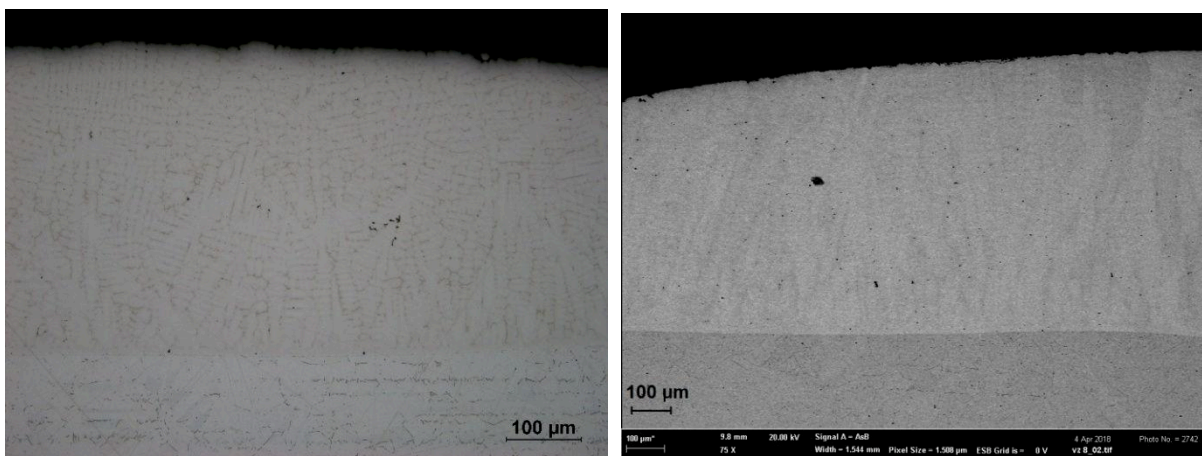
Mikrotvrdost v tomto případě dosahuje velmi špatných hodnot, která je pravděpodobně ovlivněna pórovitostí. Hodnota mikrotvrdosti povlaku je 155 HV a substrátu 173 HV.



a)

b)

**Obr. 4.18:** Povrch vzorku 8, a) dokumentováno při zv. 0.63×, b) dokumentováno při zv. 5×

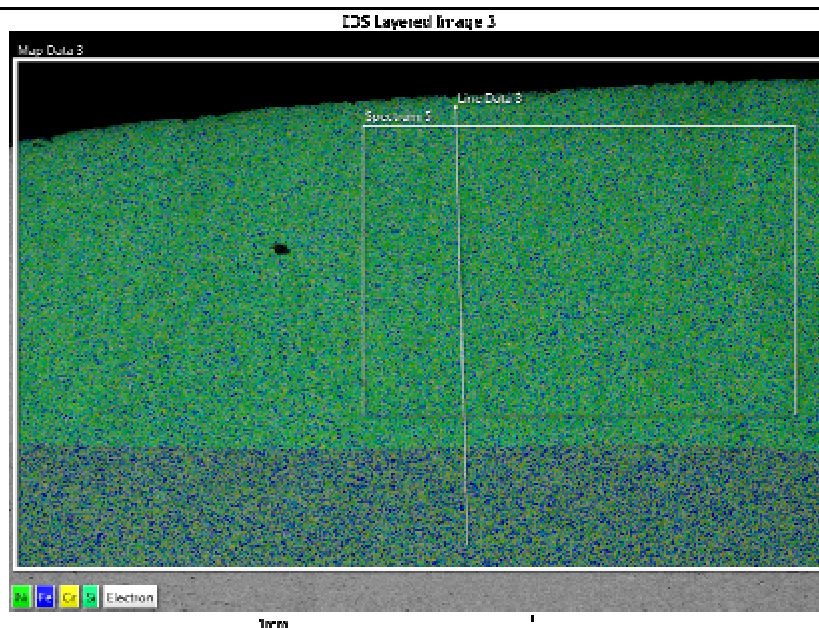


a)

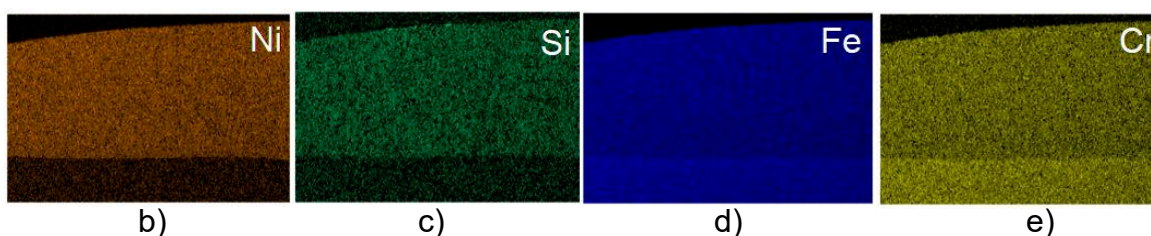
b)

**Obr. 4.19:** Vzorek 8, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 75×

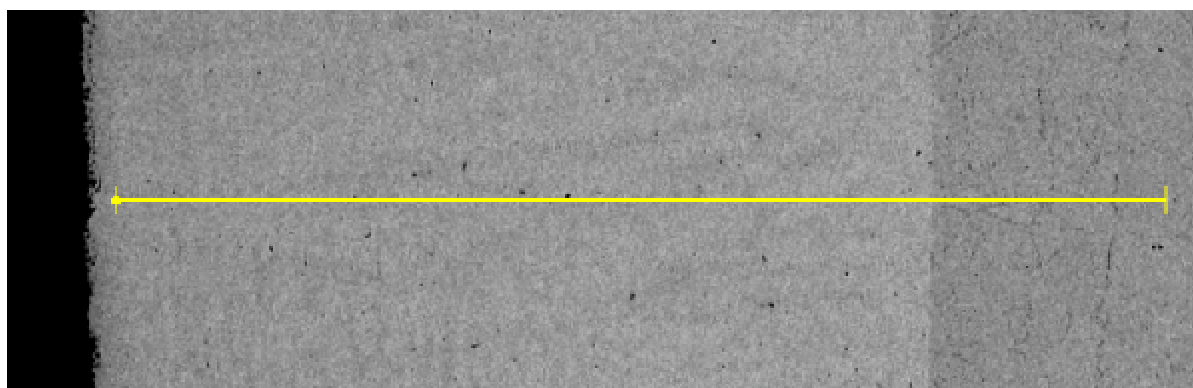




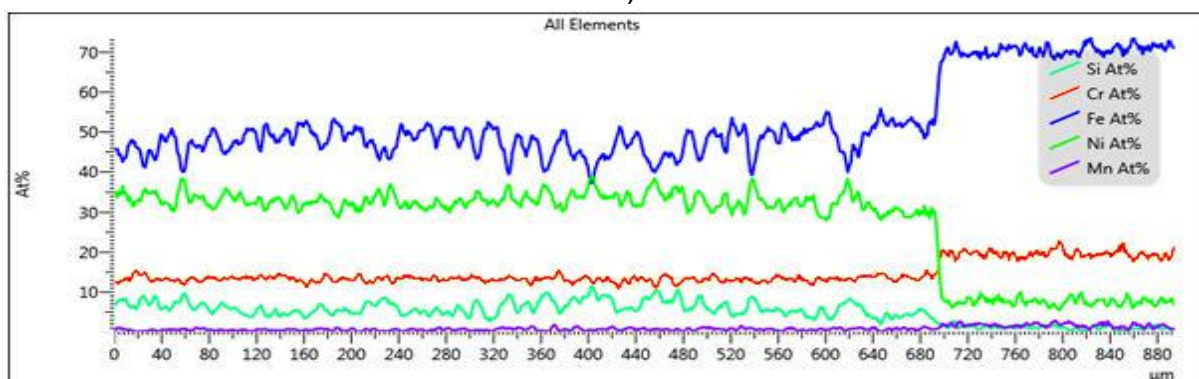
a)



Obr. 4.20: Vzorek 8, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



a)



b)

Obr. 4.21: Vzorek 8, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení

### 4.3 Přetavené předžíhané vzorky

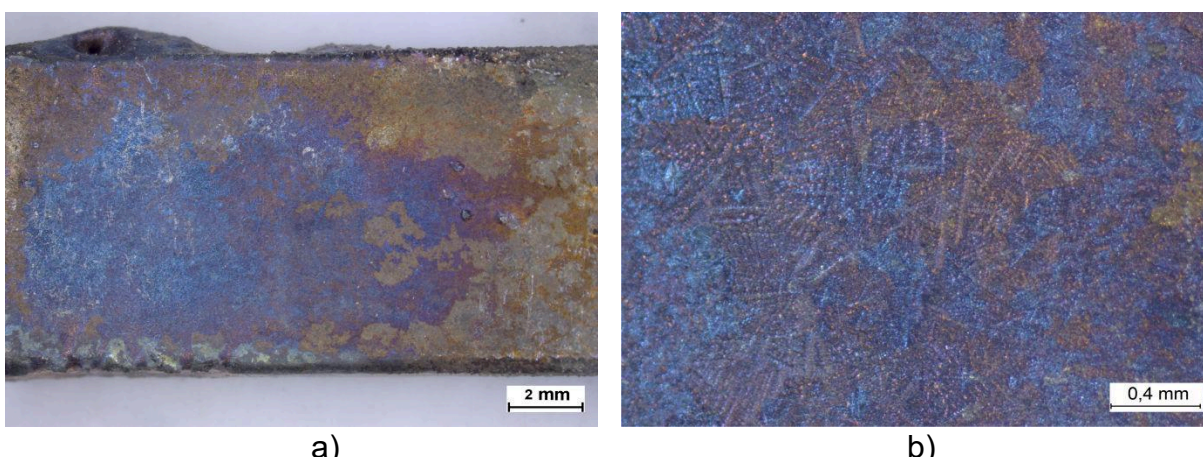
Pro následující vzorky bylo rozhodnuto, že bude provedeno žíhání na 1000 °C po dobu 6 hodin. Předpoklad pro žíhání byl takový, že vysokou teplotou dojde vlivem difuze k vytvoření silicidů v povlaku, bude tedy snazší udržet křemík ve vrstvě. Také dojde k propojení naneseného povlaku se substrátem, aby nedocházelo ke snadnému odprášení povlaku ze substrátu během přetavení.

#### 4.3.1 Vzorek 9

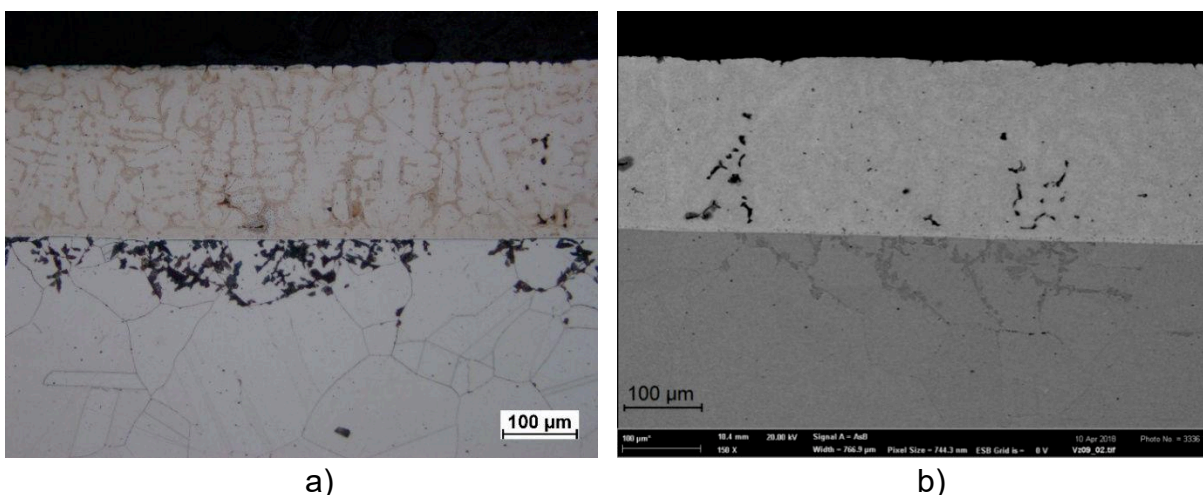
Na vzorek 9 byl aplikován stejný postup jako u vzorku 8. Přetavení povlaku bylo provedeno pouze pomalým ohřevem s velkým rozostřením paprsku do teploty 1300 °C. Výdrž na této teplotě byla podstatně kratší pro snížení množství substrátu rozpuštěného taveninou.

Povrch vzorku je vyobrazen na obr. 4.22. Povlak tohoto vzorku má ideální tvar, je téměř shodný s povrchem substrátu. Přetavený povlak je tvořený výhradně dendrity (obr. 4.23), které jsou složeny převážně z tuhého roztoku Ni a Fe. V povlaku jsou viditelné mikrostaženiny. Z dendritů dochází k segregaci křemíku, který pak tvoří silicidy s niklem, jak je možné vidět na chemické mapě (obr. 4.24). Průběh chemického složení je zobrazen na obr. 4.25.

Mikrotvrdoost povlaku dosahuje hodnot průměrně 242 HV, avšak na základě tvaru vstisku můžeme říct, že povlak je značně houževnatý. Povrch povlaku je výrazně tvrdší, dosahuje hodnot 362 HV. Tvrdoost substrátu je 192 HV

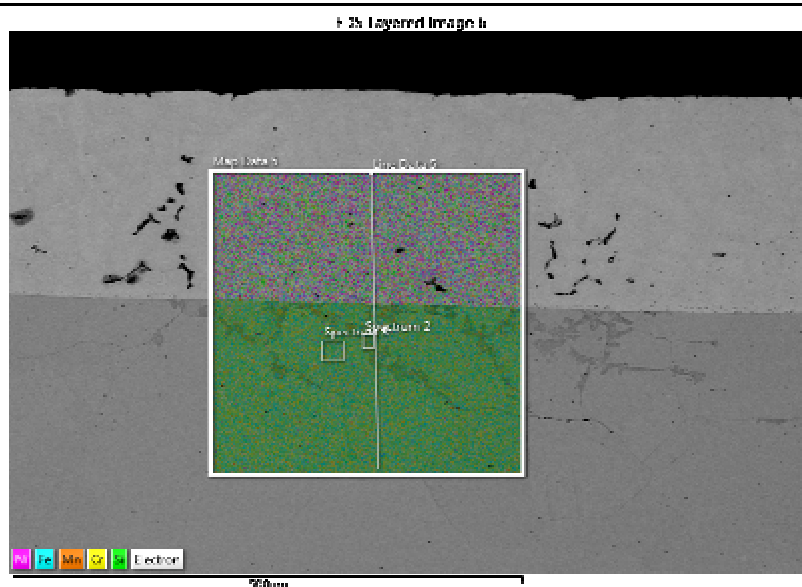


Obr. 4.22: Povrch vzorku 9, a) dokumentováno při zv. 0.63×, b) dokumentováno při zv. 4×

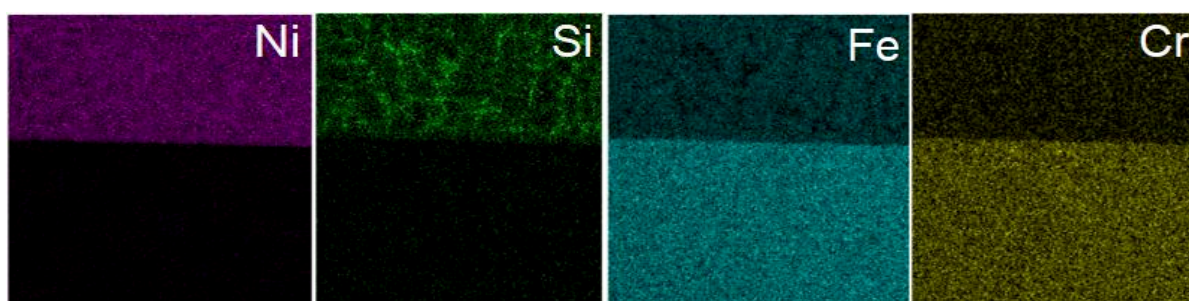


Obr. 4.23: Vzorek 9, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 150×





a)



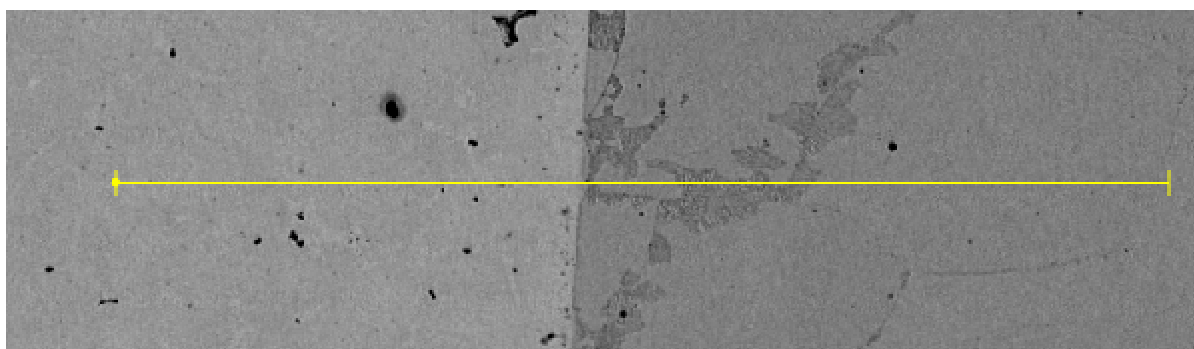
b)

c)

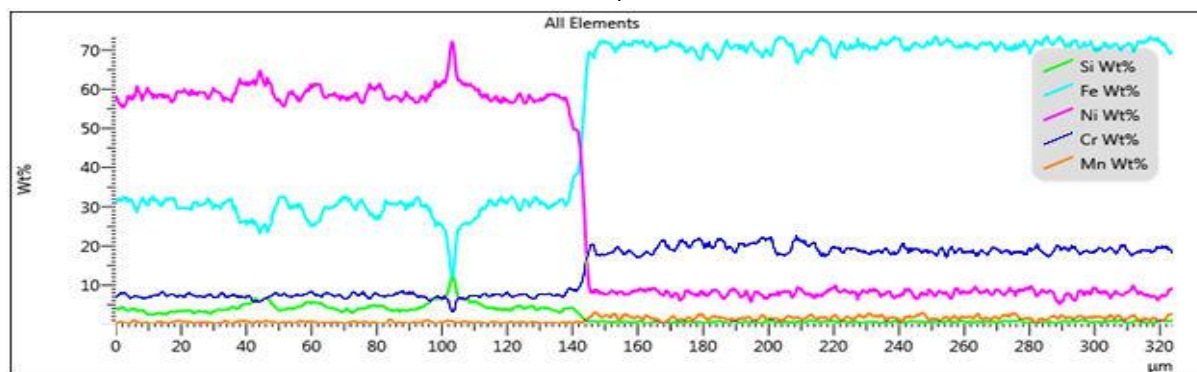
d)

e)

**Obr. 4.24:** Vzorek 9, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



a)



b)

**Obr. 4.25:** Vzorek 9, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení

### 4.3.2 Vzorek 10

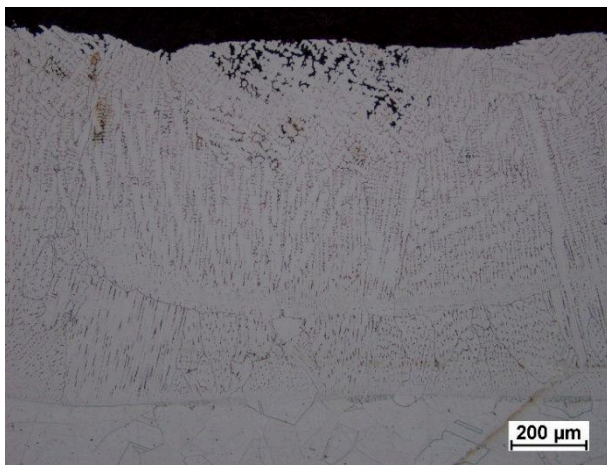
Pro vzorek 10 byly zvoleny stejné parametry paprsku jako u vzorku 7. Účelem bylo posoudit, do jaké míry má žíhání vzorku vliv na přetavení. Vzhledem k vyššímu proudu došlo při přetavení ke značnému promísení povlaku se substrátem, podobně jako u vzorku 7. Povrch tohoto vzorku je zobrazen na obr. 4.26.

Mikrostruktura tohoto vzorku je tvořená dendrity v povlaku (obr. 4.27). Dendrity, které se přímo dotýkají substrátu, tuhnou usměrněně podle austenitických zrn. Je také patrné, že si materiál v některých případech zachovává původní tvar zrna. Povrch povlaku je pórovitý, jedná se o staženiny z taveniny. Chemická analýza na obr. 4.28 ukazuje, že povlak se skládá převážně ze železa, a stejného podílu chromu a niklu. Průběh chemického složení je zobrazen na obr. 4.29. Křemík se vyskytuje pouze ve velmi malých koncentracích, průměrně okolo 5 at. %. V tomto případě tedy můžeme spíše říct, že došlo k nalegování železa niklem a křemíkem. V porovnání se vzorkem 7 nedošlo v tomto případě k vytvoření eutektických fází, křemík je rovnoměrně rozmístěn v povlaku.

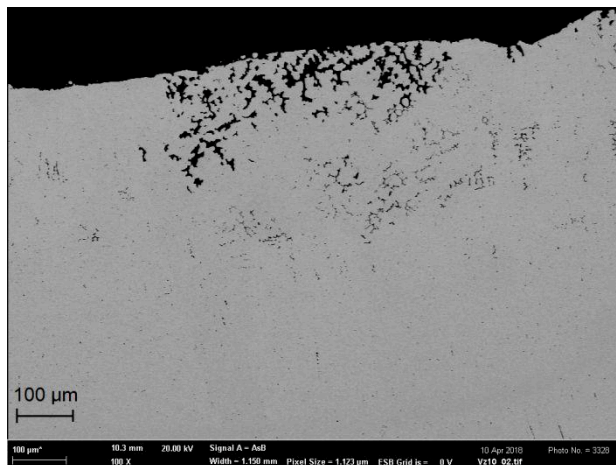
Mikrotvrdost tohoto vzorku je relativně nízká, a to jak povlaku, tak substrátu. Substrát má tvrdost průměrně 151 HV, což je podstatně méně, než u tepelně nezpracovaného vzorku. Tvrdost povlaku je shodná s tvrdostí substrátu. Na druhou stranu podle tvaru vtisku můžeme říct, že vrstva je značně houževnatá.



**Obr. 4.26:** Povrch vzorku 10, dokumentováno při zv. 0.63×

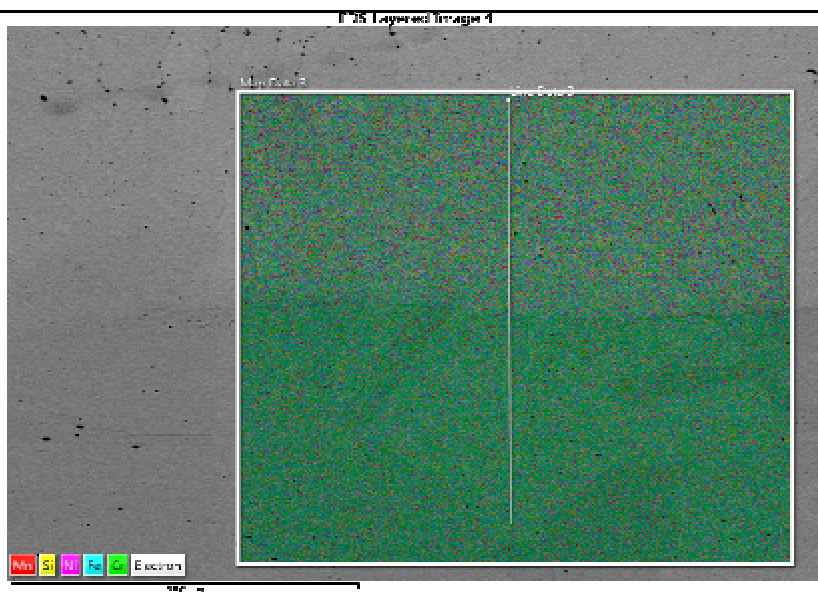


a)



b)

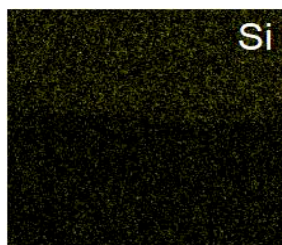
**Obr. 4.27:** Vzorek 10, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 100×



a)



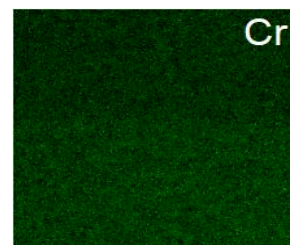
b)



c)

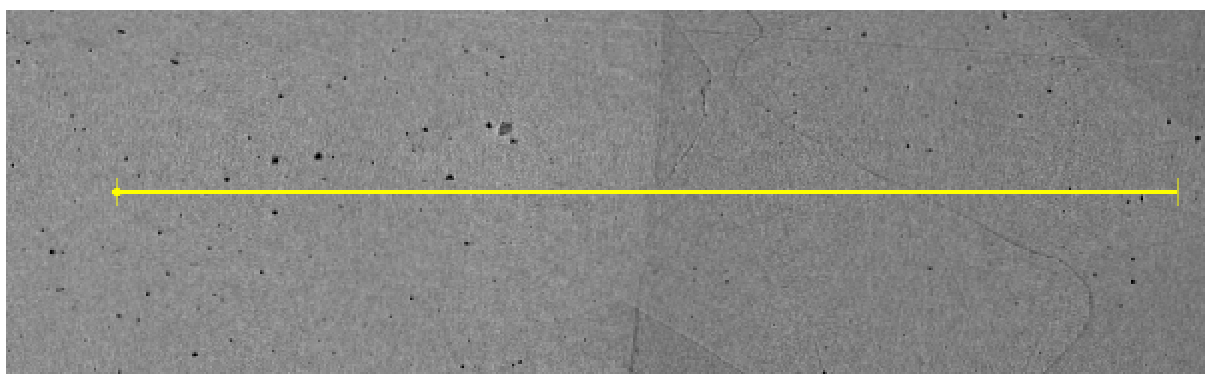


d)

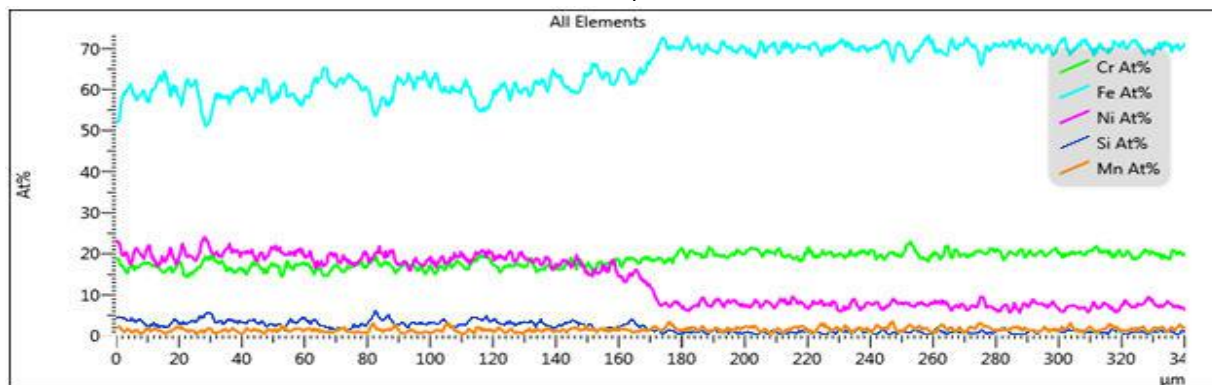


e)

**Obr. 4.28:** Vzorek 10, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



a)



b)

**Obr. 4.29:** Vzorek 10, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení

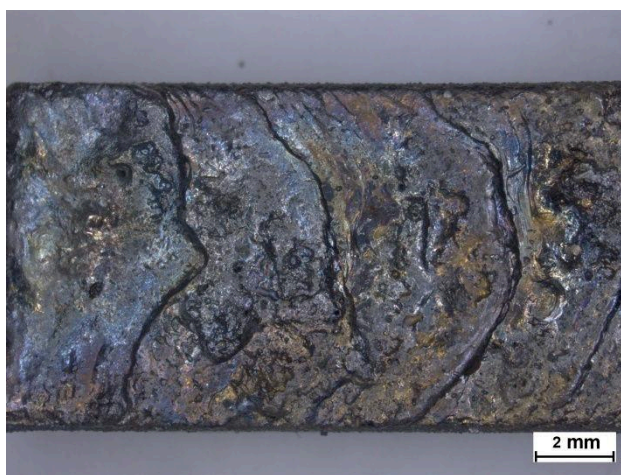


### 4.3.3 Vzorek 11

U vzorku 11 byl oproti předchozímu vzorku mírně snížen proud svazku pro pozvolnější ohřev původního povlaku. Povrch vzorku 11 je zobrazen na obr. 4.30.

Mikrostruktura povlaku vzorku 11 je tvořena převážně dendrity s výskytem větších oblastí jiné fáze (obr. 4.31). Dendrity na rozhraní povlak/substrát mají tendenci k usměrněnému tuhnutí podle zrn substrátu. Můžeme také pozorovat zárodky primárních zrn z dendritů. Podobně jako u ostatních vzorků dochází ke vzniku mikrostaženin. Zajímavostí je tvorba  $\sigma$ -fáze v oblastech vrstvy, kde je chemické složení stejné jako u substrátu. Chemická analýza na obr. 4.32 ukazuje, že odlišné fáze v povlaku mají stejné chemické složení, jako má substrát. Obr. 4.33 ukazuje průběh chemického složení přes povlak k substrátu.

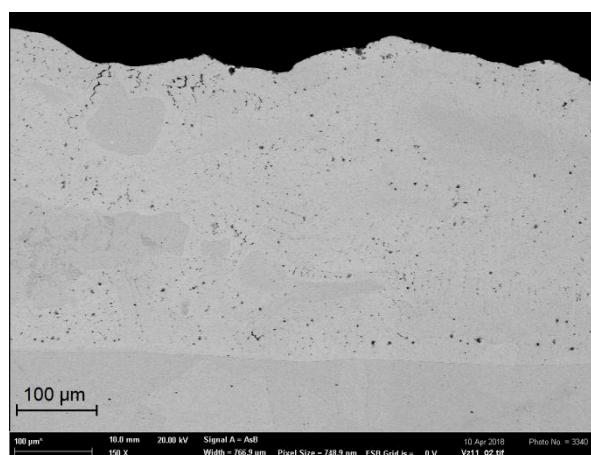
Naměřená mikrotvrdost vzorku 11 se nijak výrazně neliší od předchozích vzorků. Na povrchu povlaku byla naměřena tvrdost 198 HV, uprostřed povlaku 251 HV. V tomto případě je pravděpodobné, že došlo k ovlivnění mikrotvrdosti staženinami v povlaku. Tvrdost substrátu je 182 HV.



**Obr. 4.30:** Povrch vzorku 11, dokumentováno při zv. 0.63×



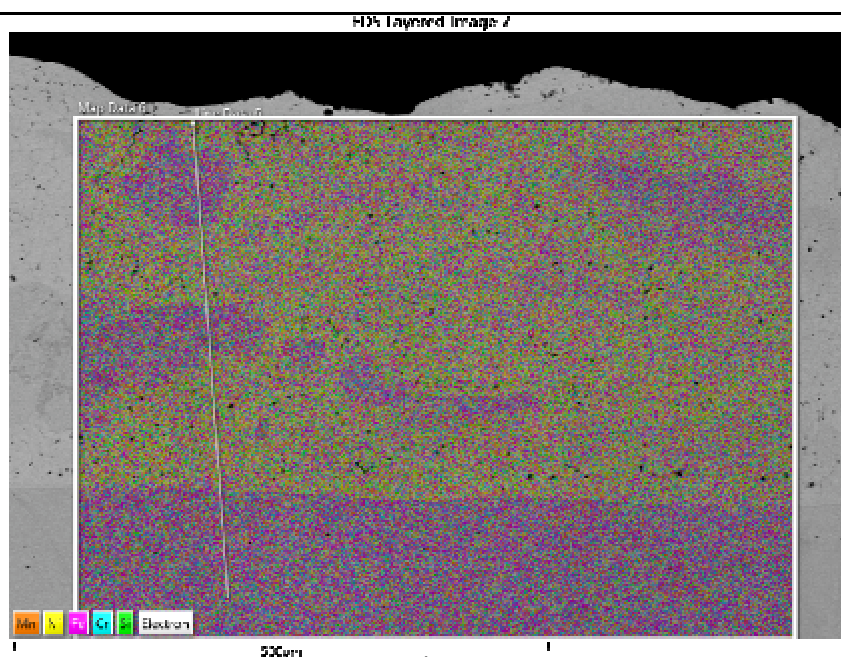
a)



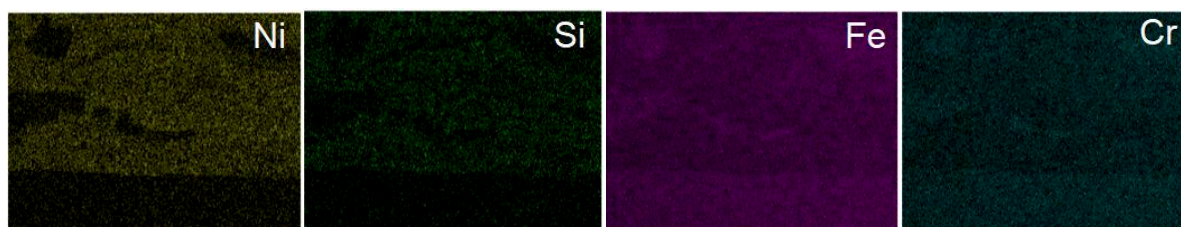
b)

**Obr. 4.31:** Vzorek 11, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 150×





a)



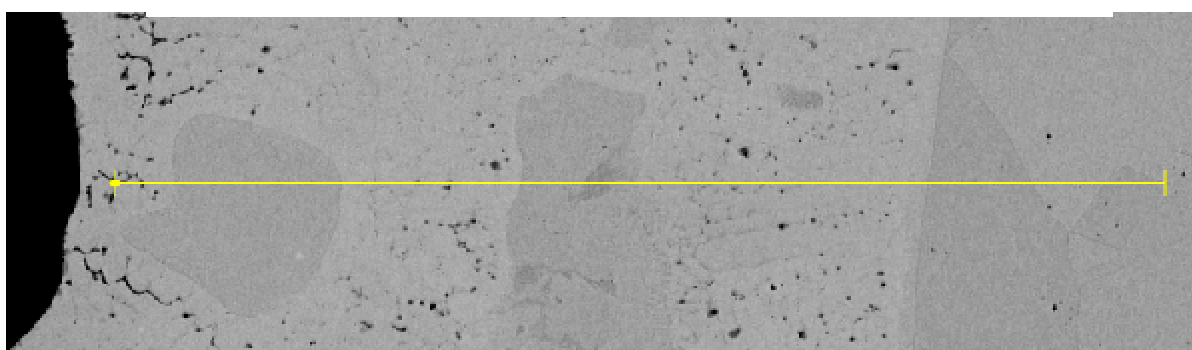
b)

c)

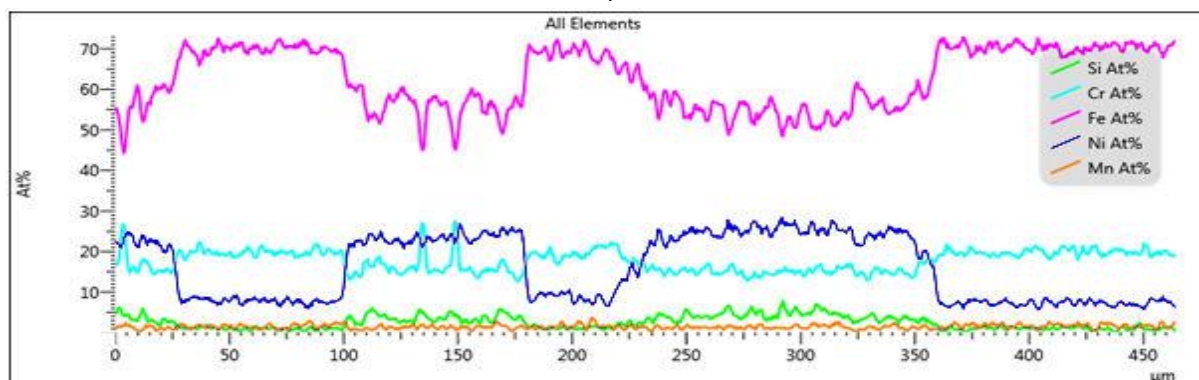
d)

e)

**Obr. 4.32:** Vzorek 11, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



a)



b)

**Obr. 4.33:** Vzorek 11, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení

#### 4.3.4 Vzorek 12

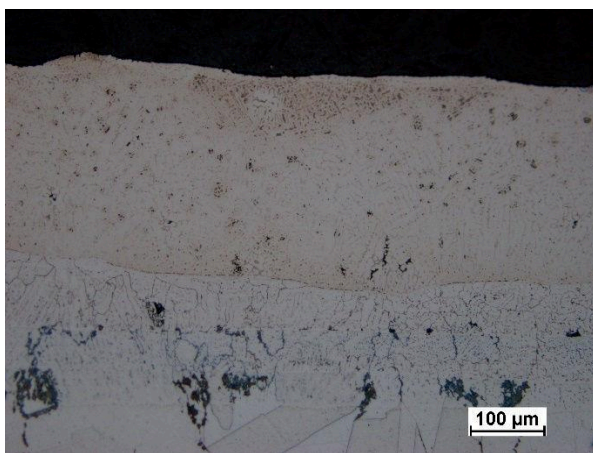
Povrch vzorku 12 se podobá předchozímu vzorku, avšak pro tento vzorek byly použity podstatně jiné parametry. Došlo ke snížení proudu svazku, jeho rychlosti a frekvence. Povrch vzorku je zobrazen na obr. 4.34. Můžeme všimnout, že místy nedošlo k úplnému pokrytí substrátu přetavenou vrstvou.

Mikrostruktura povlaku vzorku 12 je velmi zajímavá, neboť během jediného přetavení došlo k vytvoření 4 rozdílných vrstev, které můžeme vidět na obr. 4.35. Všechny vrstvy mají dendritickou strukturu, u nejnižší vrstvy je patrné, že dendrity rostou usměrněně k zrnům substrátu. U první vrstvy a rozhraním mezi substrátem dochází k tvorbě  $\sigma$ -fáze. Chemická analýza vzorku 12 na obr. 4.36 ukazuje, že jednotlivé vrstvy v povlaku mají značně rozdílné chemické složení. Povrchová vrstva má největší obsah niklu, který postupně s každou další vrstvou pravidelně klesá, naopak proti niklu dochází k růstu obsahu železa. Povrchová vrstva má taktéž nejvyšší obsah křemíku, který je vysegregovaný. Je tedy pravděpodobné, že bude v těchto místech docházet k tvorbě silicidů. Obr. 4.37 ukazuje průběh chemického složení přes povlak k substrátu.

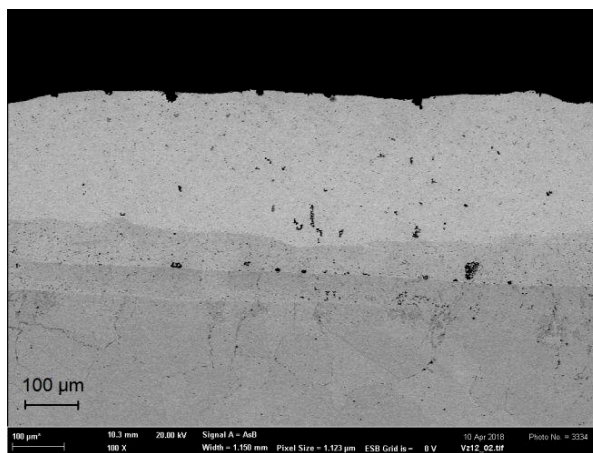
Naměřená mikrotvrdost vzorku 12 na povrchu povlaku je 198 HV, uprostřed povlaku 251 HV. Ze 4 vrstev, které ve vzorku vznikly, byla měřena pouze povrchová, neboť je nejbohatší na křemík a má tak předpoklady pro tvorbu silicidů.



Obr. 4.34: Povrch vzorku 12, dokumentováno při zv. 0.63×

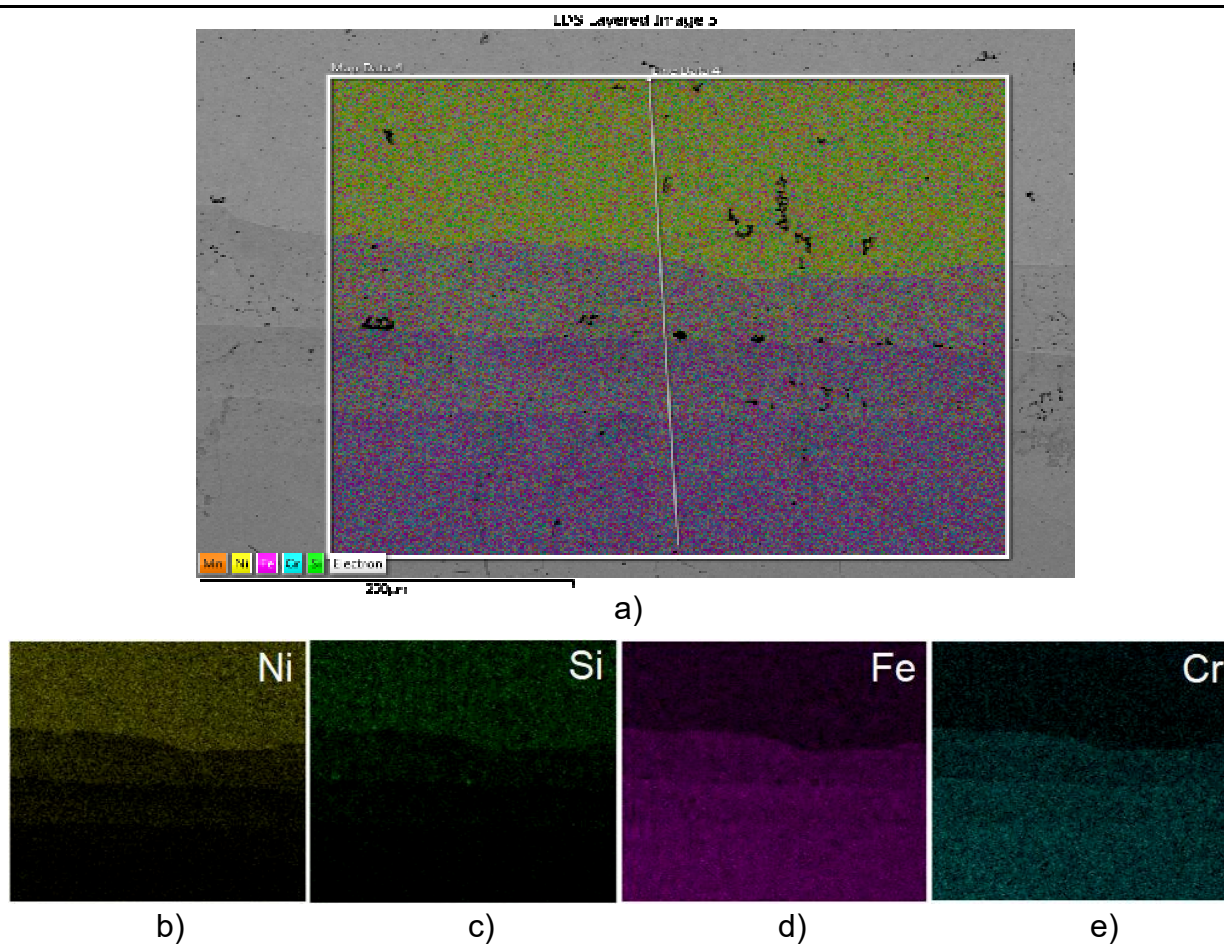


a)

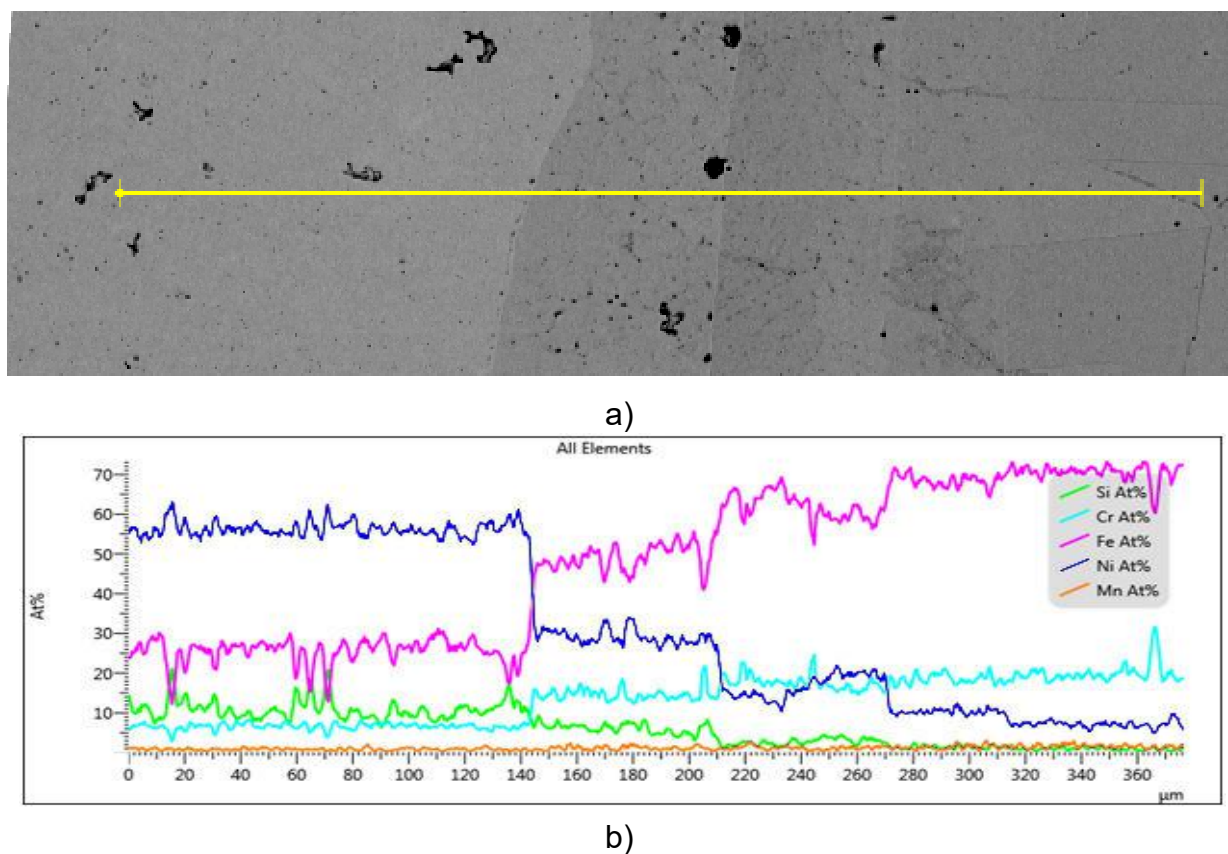


b)

Obr. 4.35: Vzorek 12, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 100×



**Obr. 4.36:** Vzorek 12, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



**Obr. 4.37:** Vzorek 12, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení



#### 4.3.5 Vzorek 13

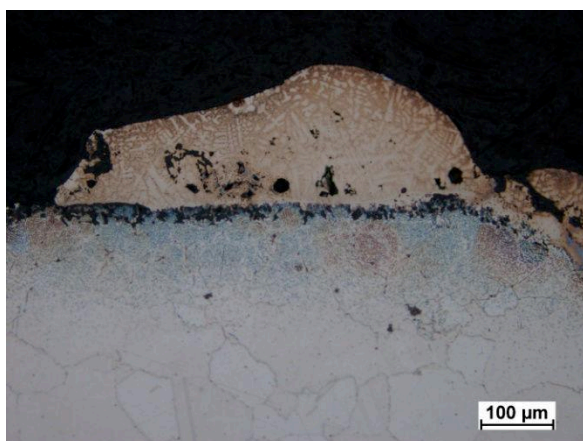
Povrch vzorku 13 (obr. 4.38) je velmi podobný vzorkům 1-4, jelikož i v tomto případě došlo k odprášení většiny povlaku bez přetavení substrátu. Zbývající část povlaku byla částečně natavena a vlivem povrchového napětí stažena k okrajům pásku. Toto bylo způsobeno nastavením paprsku. Byl použitý vysoký proud, který byl kompenzován rozostřením svazku.

Mikrostruktura povlaku vzorku 13 je tvořena dendrity, ve zbývající části povlaku je patrná značná pórovitost (obr. 4.39). Na rozhraní substrátu a povlaku dochází k tvorbě  $\sigma$ -fáze. Pórovitost na povrchu substrátu je způsobena difuzí ze žíhání. Mapa chemické analýzy ukazuje (obr. 4.40), že opět dochází k segregaci křemíku. Povlak obsahuje také železo a chrom. To je způsobeno difuzí propojením povlaku a substrátu při žíhání. Průběh chemického složení je zobrazen na obr. 4.41.

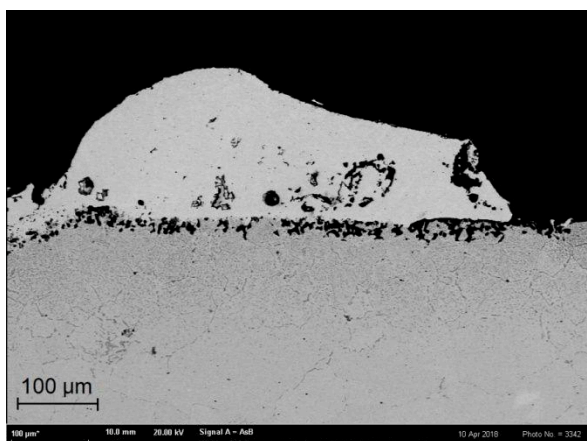
Naměřená mikrotvrdost vzorku 13 povrchu povlaku a uprostřed je 457 HV. Tvrdost substrátu je 275 HV. Tvrdost povlaku ale z důvodu póru nemusí být odpovídající.



**Obr. 4.38:** Povrch vzorku 13, dokumentováno při zv. 0.63×

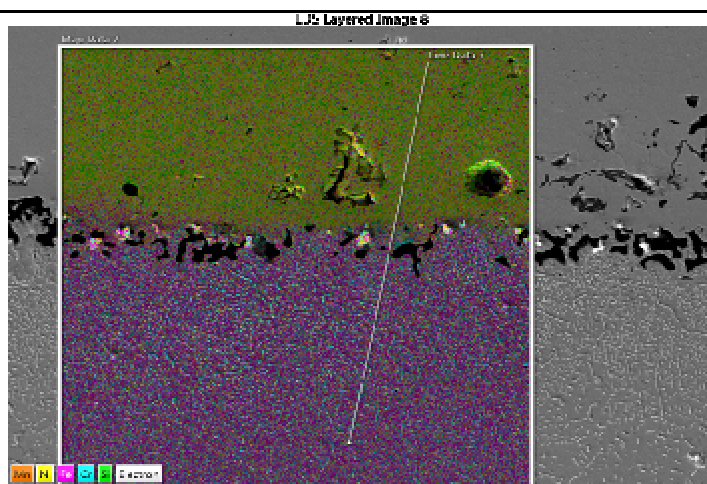


a)

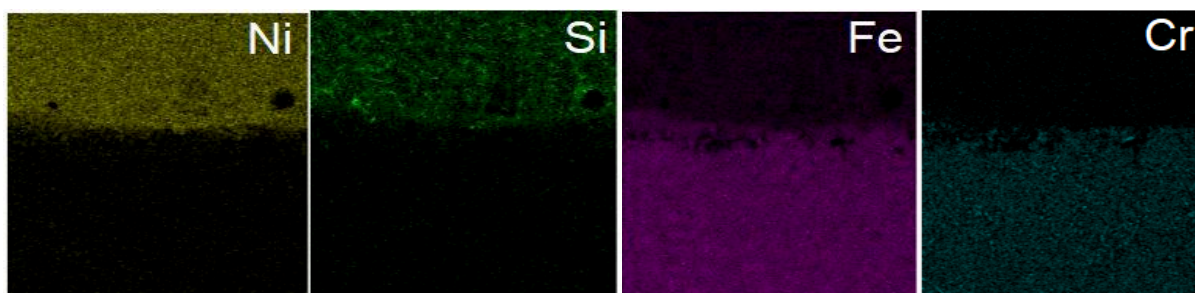


b)

**Obr. 4.39:** Vzorek 13, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 150×



a)



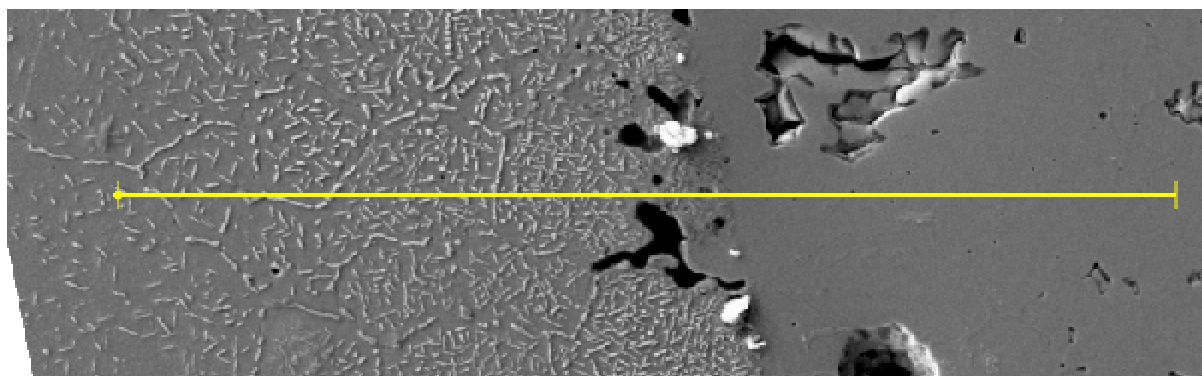
b)

c)

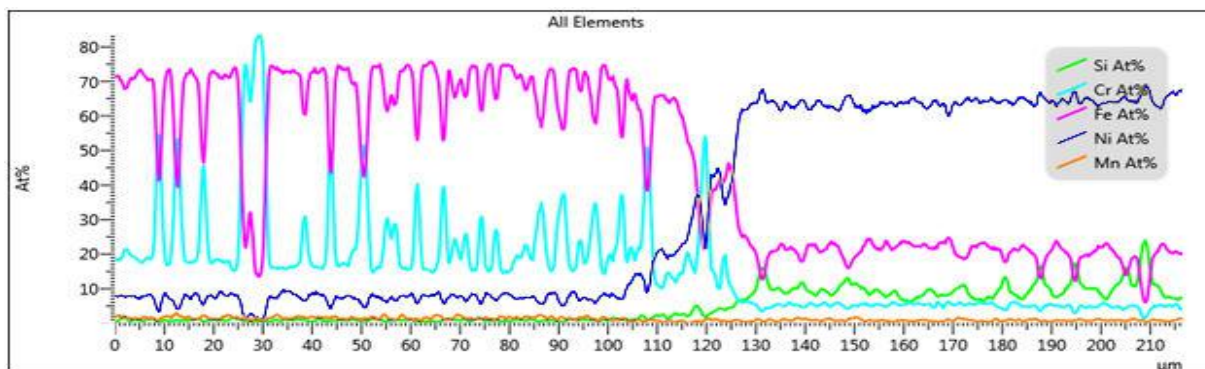
d)

e)

**Obr. 4.40:** Vzorek 13, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



a)



b)

**Obr. 4.41:** Vzorek 13, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení

#### 4.3.6 Vzorek 14

Pro vzorek 14 byla provedena změna parametrů přetavení. Místo obrazce paprsku meandru byl použitý obrazec 6 bodů. To se velmi příznivě projevilo na povrchu vzorku, který je až na menší odchylky prakticky rovný (obr. 4.42).

Mikrostruktura tohoto vzorku, zobrazená na obr. 4.43 je tvořena dendrity, avšak je patrná výraznější segregaci křemíku, dochází k tvorbě niklových silicidů v mezidendritických prostorech. Tyto fáze jsou podstatně větší oproti jiným vzorkům se stejnou strukturou (např. vzorek 10). Povlak obsahuje značné množství staženin, které jsou patrné na snímku z elektronového mikroskopu. Mapa chemického složení (obr. 4.44) ukazuje rovnoměrné rozložení prvků v povlaku. Průběh chemického složení je zobrazen na obr. 4.45.

Mikrotvrdost tohoto vzorku byla na povrchu povlaku průměrně 250 HV, střed povlaku má tvrdost 223 HV. Tvrdost substrátu byla změřená na hodnotu 225 HV.



**Obr. 4.42:** Povrch vzorku 14, dokumentováno při zv. 0.63×



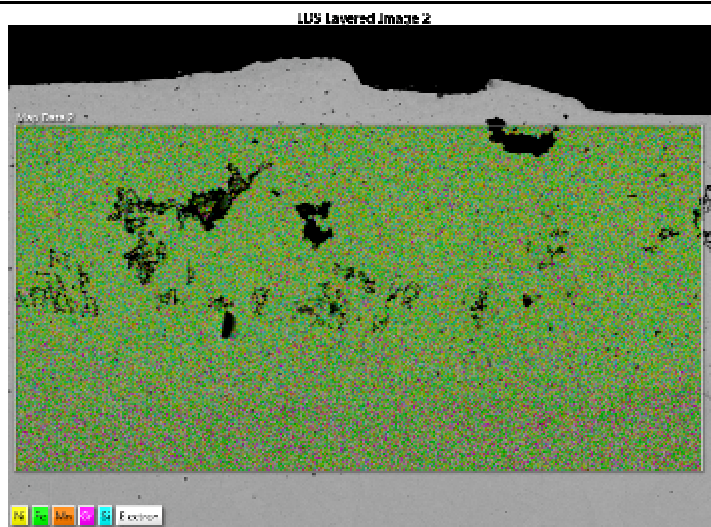
a)



b)

**Obr. 4.43:** Vzorek 14, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 98×





a)



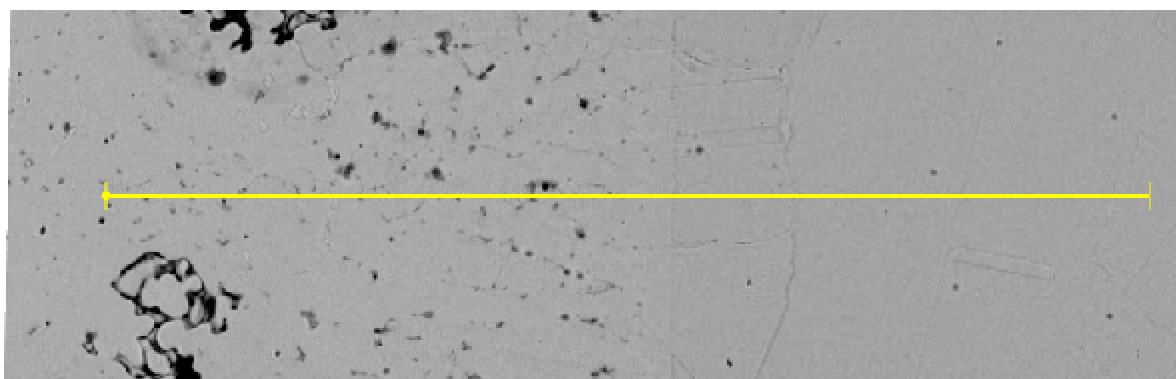
b)

c)

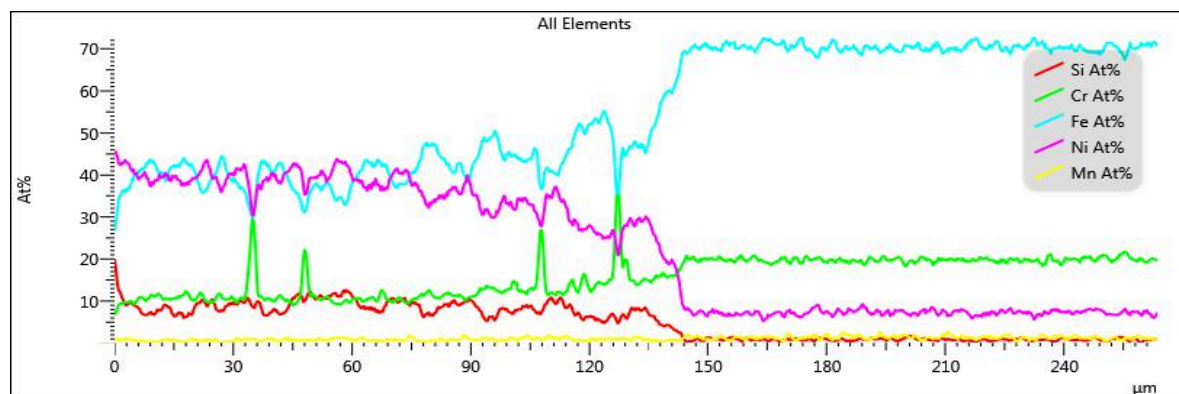
d)

e)

**Obr. 4.44:** Vzorek 14, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



a)



b)

**Obr. 4.45:** Vzorek 14, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení

### 4.3.7 Vzorek 15

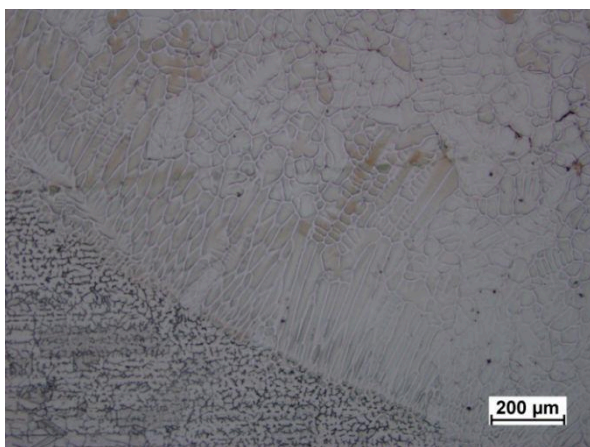
Podobně jako vzorek 14 byl i vzorek 15 přetaven obrazcem 6 bodů. Došlo k mírnému pozměnění parametrů, byla snížena rychlost posuvu a úměrně tomu proud svazku. Tato změna měla za následek natavení povlaku a substrátu do značné hloubky, převážně uprostřed vzorku. Materiál z okrajů vzorku se nahromadil uprostřed vzorku, jak je vidět na obr. 4.46.

Mikrostruktura tohoto vzorku, zobrazená na obr. 4.47 je, stejně jako u všech předchozích vzorků, tvořena dendrity. Ve struktuře se objevují staženiny. Struktura povlaku je zcela homogenní, nelze pozorovat ani segregaci křemíku, která byla pozorována téměř u všech předchozích vzorků. Mapa chemického složení (4.48) ukazuje, že zbývající křemík zůstává v povlaku, avšak z liniové analýzy můžeme vidět, že obsah křemíku je výrazně menší, pouze místy dosahuje koncentrace 5 at. %. Chemické složení je velmi podobné složení substrátu, s mírně vyšším obsahem niklu. U chromu prakticky nedochází ke změně koncentrace.

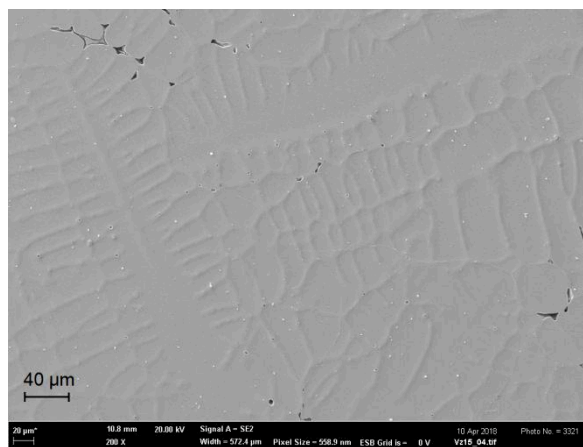
Mikrotvrdost tohoto vzorku byla na povrchu povlaku průměrně 146 HV, střed povlaku má tvrdost 175 HV. Tvrdost substrátu byla změřená na hodnotu 201 HV.



**Obr. 4.46:** Povrch vzorku 15, dokumentováno při zv. 0.63×



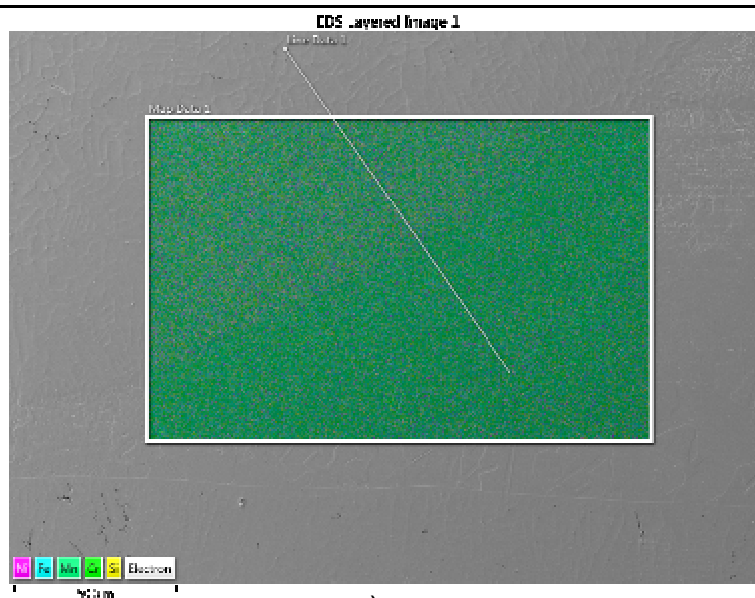
a)



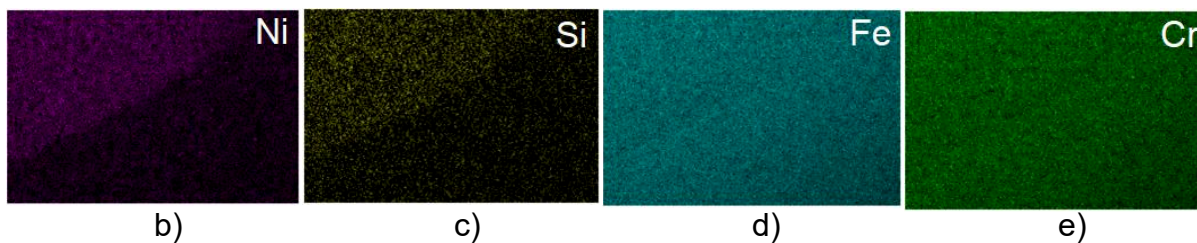
b)

**Obr. 4.47:** Vzorek 15, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-SE dokumentováno při zv. 200×

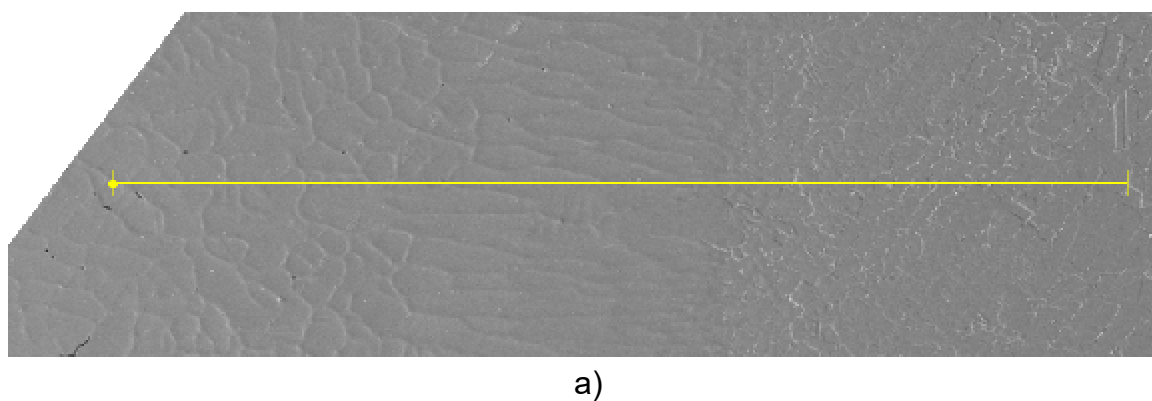




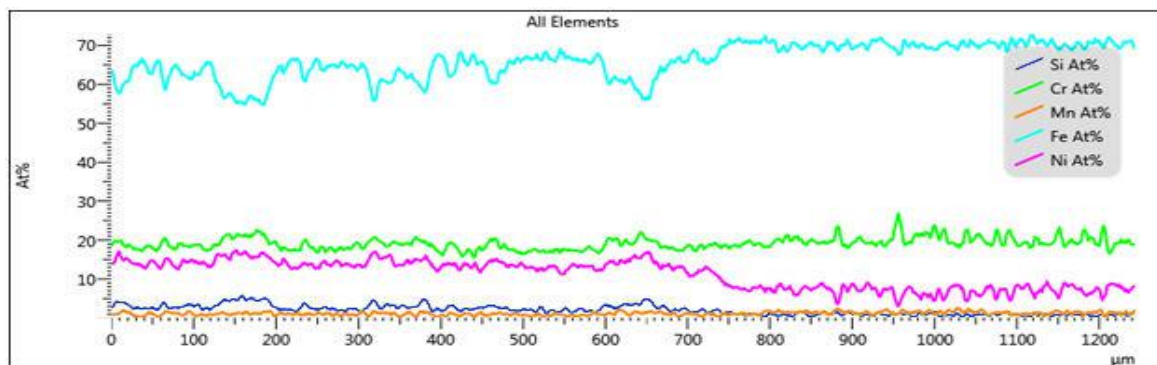
a)



**Obr. 4.48:** Vzorek 15, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu



a)



b)

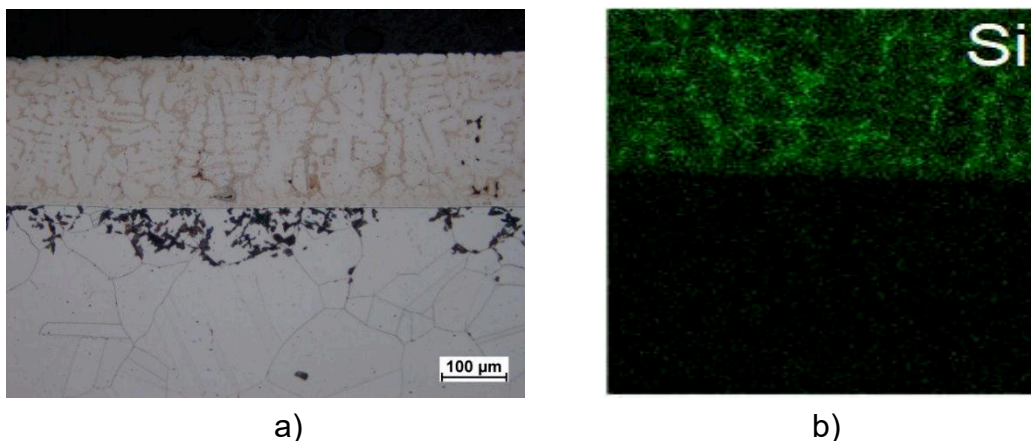
**Obr. 4.49:** Vzorek 15, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení

## 5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

V experimentální části bylo vytvořeno celkem 17 plátek s povlakem. 8 z nich bylo žíháno na teplotě 1000 °C po dobu 6 hodin pro zlepšení soudržnosti křemíku v niklu vlivem difuze. 2 vzorky, vyžíhaný a nevyžíhaný, byly ponechány jako porovnávací, ostatní vzorky byly přetaveny pomocí elektronového paprsku s různými parametry paprsku. U těchto vzorků byla pozorována mikrostruktura přetaveného povlaku, chemické složení povlaku a mikrotvrdost.

Vytvoření souvislé vrstvy bylo u prvních vzorků téměř nemožné. Nezávisle na změně parametrů elektronového svazku docházelo pouze k natavení naneseného povlaku. Roztavený povlak se pak vlivem povrchového napětí na povrchu substrátu sbalil do kapiček u okraje plátku. Zlepšení přineslo předeřtání vzorku před přetavením. Dle fázového diagramu Ni-Si dochází k tavení NiSi fáze při teplotě 930 °C, předeřev byl tedy volen s ohledem na tuto teplotu, aby nedocházelo k částečnému natavení fází v povlaku. Zvolená teplota předeřevu byla 850 °C, kontrolována pomocí pyrometru. Další vzorky vykazovali podstatně lepší soudržnost povlaku se substrátem. Došlo k natavení včetně substrátu, avšak složení povlaku se skládalo převážně z tuhého roztoku železa a niklu, s příměsí chromu, a minimem křemíku. Struktura těchto povlaků je z velké části dendritická, dendrity u substrátu tuhnou usměrněně podle austenitických zrn. Místy je však možné najít oblasti s eutektickou strukturou, která je kombinací silicidů a tuhého roztoku bohatšího na křemík. Další vzorky byly vyžíhány na teplotu 1000 °C po dobu 6 hodin. To se pozitivně projevilo na přetavené struktuře. Žíháním byla difuzí zlepšena soudržnost povlaku se substrátem. Vzorky po vyžíhání tvoří souvislý povlak na povrchu s relativně homogenním složením. Mikrostruktura se téměř výhradně skládá z dendritů. Chemické složení je však tvořeno hlavně tuhým roztokem železa s niklem a chromem. Křemík v tomto roztoku zůstává do přibližně 5 at. %, jinak segreguje do mezidendritických prostorů. Podle Liu [27], který vytvořil silicidovou vrstvu pomocí laserem přetaveného prášku složeného z 48% Ni, 40% Si a 12% Cr, dochází také ke tvorbě dendritů ve vrstvě. V mezidendritických prostorech pozoruje vznik eutektické směsi  $\text{Ni}_2\text{Si}$  a  $\text{NiSi}$ . Podobně jako v této práci dochází na rozhraní k usměrněnému tuhnutí dendritů.

Průměrný obsah křemíku naměřený ve vrstvě je nedostatečný, aby mohlo dojít ke vzniku silicidů ve větším měřítku. Výjimku tvoří vzorky, u nichž nedošlo k natavení substrátu. Povlak těchto vzorků se skládá pouze z niklu a křemíku, avšak průměrný obsah křemíku je pouze okolo 20 at. %, podle fázového diagramu tedy nedochází k tvorbě silicidů. U ostatních vzorků se průměrný obsah křemíku pohyboval ještě níže, v rozsahu od 5 do 10 at.%. U vzorku 9 však dochází k segregaci ve větší míře (obr. 5.1). Je tedy možné, že lokálně probíhá tvorba silicidů v mezidendritických prostorech, která nebyla u jiných vzorků chemickou analýzou zaznamenána. Během přetavování vzorků docházelo k viditelnému rozstříku ve větší míře, je tedy možné, že křemík byl tímto způsobem z povlaku odstraněn. Možné řešení pro udržení křemíku ve vrstvě je snížit rychlost a proud paprsku, aby došlo k vytvoření tavné lázně z povrchu, která bude pomalu rozšiřována po celé nanesené ploše. Další možností je zvýšit obsah křemíku v nezpracovaném povlaku, tedy použít menší zrnitost než 50  $\mu\text{m}$ . U experimentu provedeného Liu [27] nedošlo k nalegování povlaku železem, avšak povlak je po přetavení propojen se substrátem. Povlak si tedy zachovává velké množství křemíku, které tvoří s niklem silicidy převážně typu  $\text{NiSi}$ . V porovnání s prvními vzorky této práce, které jsou tvořeny pouze niklem a křemíkem, je ale obsah křemíku nedostatečný pro tvorbu těchto fází.



**Obr. 5.1:** Vzorek 9, a) mikrostruktura SM, dokumentováno při zv. 200×, b) chemické rozložení křemíku

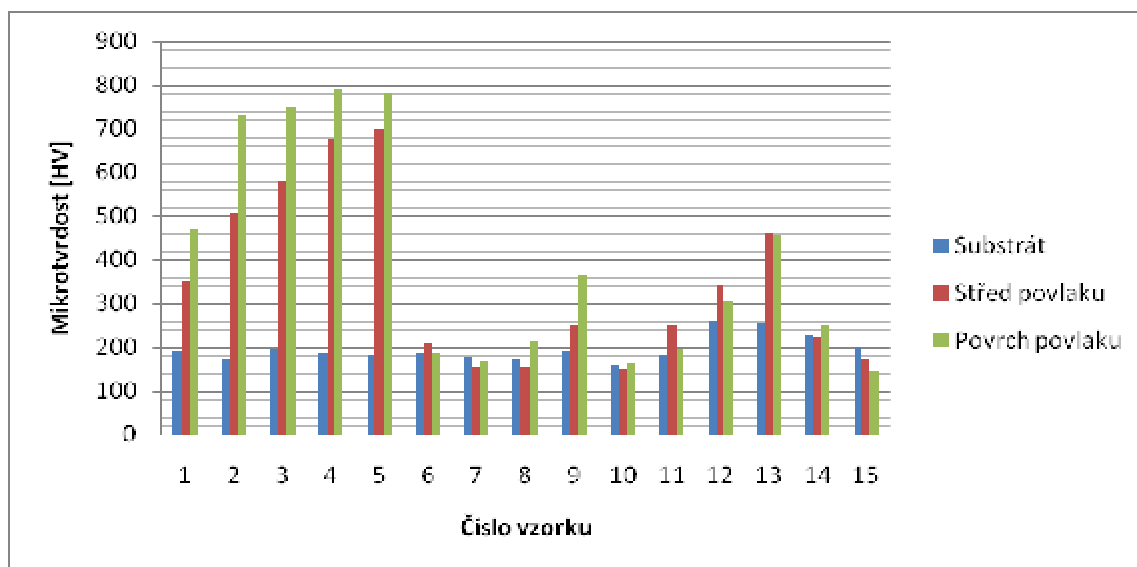
U vzorku 11 došlo k vytvoření větších fází v dendritické matici. Tyto fáze mají identické složení jako substrát. Dendritická struktura této fáze jednoznačně potvrzuje, že došlo k natavení, avšak nedošlo k promíchání se zbytkem roztaveného povlaku. Parametry paprsku jsou identické se vzorkem 10 s výjimkou velikosti proudu, který byl v tomto případě nižší. Příčina tohoto jevu může být způsobena roztavením povlaku a substrátu velmi blízko teplotě tání. Odvod tepla do zbytku substrátu způsobuje velmi rychlé tuhnutí a roztavený povlak nemá dostatek času na promíchání. U vzorku 12 během přetavení došlo ke vzniku celkem 4 vrstev. Vrstvy mají pravidelně odstupňované chemické složení, od povrchu směrem k substrátu klesá obsah niklu a zvyšuje se obsah železa. Tento vzorek byl dle parametrů přetaven pomalu, proud svazku, rychlost posuvu a frekvence byly nastaveny na nízké hodnoty ve srovnání s ostatními vzorky. Možnou příčinou by mohl být směr pohybu svazku přes vzorek, meandr má směr pohybu z jedné strany vzorku na druhou. Při návratu zpět mohlo dojít k přetavení již ztuhlé vrstvy. Posledním anomálním jevem bylo odprášení vrstvy vzorku 13, podobně jako u prvních 4 vzorků. Pro přetavení byl použit relativně vysoký proud, který byl ale kompenzován značným rozostřením.

Vzorku 12 byla věnována další pozornost kvůli vytvořeným vrstvám. Pomocí programu ThermoCALC bylo ověřeno složení těchto fází. Chemické složení se skládá převážně z tuhého roztoku železa a niklu, dále dochází k tvorbě feritu, a silicidů  $\text{Cr}_3\text{Si}$  a  $\text{FeSi}$ .

Vzorky po přetavení byly ponechány volně ve vakuu k postupnému ochlazení. Teplota vzorků byla sledována pomocí pyrometru, dokud neklesla pod hranici rozlišovací schopnosti pyrometru  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Doba ochlazování tedy činila přibližně 5-10 minut. Vzhledem k velkému objemu substrátu vůči povlaku ihned po přetavení dochází k velkému odvodu tepla do substrátu. To může mít za následek, že vzniklé struktury povlaků vzorků nemusí být zcela stabilní, mohou se také vyskytovat v metastabilním stavu.

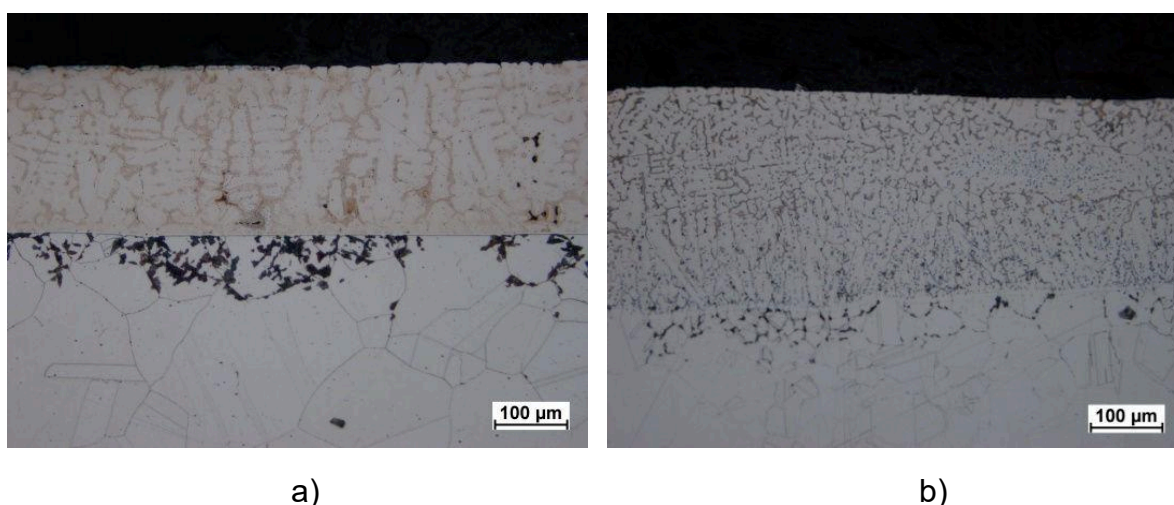
U některých vzorků byly pozorovány póry na rozhraní povlak/substrát. V případě porovnávacího vzorku vyžíhaného byly póry vytvořeny difuzí pomocí Kirkendallova jevu. Vzhledem k velmi krátké době přetavby a výdrži materiálu na vysoké teplotě je téměř nemožné, aby se jednalo o difuzní póry, ale jde spíše o staženiny.

Pro porovnání mechanických vlastností byla vytvořena tabulka s výsledky mikrotvrdomosti, která je zobrazena na obr. 5.2. První vzorky, u kterých byl povlak tvořený pouze niklem a křemíkem, mají vysoké hodnoty mikrotvrdomosti. Můžeme říct, že přimícháním železa do povlaku dochází ke snížení tvrdosti. Tvrdost povlaků s vysokým podílem železa a nízkým podílem křemíku se téměř přibližuje tvrdosti substrátu. Nejlepší vlastnosti vykazuje vzorek 9, který povrchovou tvrdostí dosahuje hodnoty 362 HV 0,1, přičemž si zachovává dobrý tvar povlaku, i chemické složení. Podle experimentu, který provedl Liu [27], dosahují hodnoty tvrdosti až 1340 HV. To je ale značně ovlivněno složením, jelikož většina povlaku je tvořena fází NiSi.



**Obr. 5.2:** Tabulka hodnot mikrotvrdomostí

Nejlépe vytvořených vrstev bylo dosaženo na vzorcích 9 a 14 (obr. 5.3). Povrch přetavených povlaků těchto vzorků je téměř rovný, struktura má velmi pravidelné rozložení. Z hlediska chemického složení dochází v obou případech k segregaci křemíku, v těchto místech dochází ke vzniku žádaných silicidů. Vzorek 9 má oproti vzorku 14 menší koncentraci železa ve vrstvě, jelikož nedošlo k tak výraznému roztavení substrátu.



**Obr. 5.3:** Povlaky nejlepších vzorků, a) vzorek 9, dokumentováno při zv. 200×, b) vzorek 14, dokumentováno při zv. 200×

## 6 ZÁVĚR

Tato diplomová práce měla za cíl studium nikl-silicidových vrstev přetavené z Ni Si vrstvy pomocí elektronového paprsku. Tato vrstva byla vytvořena pomocí galvanického pokovení.

Byla provedena teoretická studie o povrchových úpravách, které mohou být použity pro výrobu silicidů, s bližším popisem galvanického niklování. Dále byl popsán systém nikl - křemík, jednotlivé prvky i vyskytující se fáze. Další část se věnovala popisu silicidů, základní princip formování, a jejich rozdělení. Poslední část popisuje základy elektronového paprsku a jeho řízení pro technické účely.

Experimentálně byla pomocí galvanického niklování a práškovým křemíkem vytvořena skupina 15 vzorků, které se od sebe lišily způsobem tepelného zpracování. Polovina těchto vzorků byla tepelně žhánána.

Pomocí elektronového paprsku s různě nastavenými parametry pro každý vzorek byl u vzorků přetaven vytvořený povlak. U vzorků bez difuzního žhánání nebylo dosaženo uspokojivých výsledků v podobě souvislého povrchového nalegování, vytvořený povlak měl ale požadované chemické složení z niklu a křemíku. Díky difuznímu žhánání u zbytku vzorků došlo k propojení povlaku a substrátu, a niklových a křemíkových zrn za vytvoření niklových silicidů. U porovnávacího vzorku bylo zjištěno, že na povrchu povlaku obsahuje železo a chrom, avšak pod ním jsou vytvořené silicidy. Přetavením takto vyžháného povlaku s dodatečným předehřevem došlo k vytvoření souvislých povlaků na substrátu.

Mikrostrukturně se vzorky vzájemně příliš neliší. U všech vzorků došlo k vytvoření dendritické struktury v přetaveném povlaku. Z dendritů došlo k segregaci křemíku. U vrstev dochází k tvorbě silicidů pouze ve velmi malé míře v místech segregace křemíku. Přetavený povlak se spíše skládá z tuhého roztoku niklu a železa s chromem, a minimem křemíku, jak potvrzuje chemická EDS analýza.

Mikrotvrdost povlaků vzorků, u nichž došlo k odprášení, je značně vysoká. To je způsobeno nepřítomností železa. Ostatní povlaky vzorků výrazně nepřevyšovaly tvrdost substrátu. Výjimku tvoří vzorek 9, kde je tvrdost naměřeného povrchu 362 HV.

V této práci se úspěšně podařilo nalézt techniku pro vytvoření rovnoměrného povlaku s vysokým obsahem niklu a zvýšeným obsahem křemíku. Pro vytvoření silicidů v povlaku po přetavení by bylo vhodné zvýšit původní obsah křemíku. Toho může být docíleno použitím menší zrnitosti nanášených křemíkových zrn. Z provedených experimentů Vzorek 9 se jeví jako nejvhodnější pro aplikace tohoto materiálu. Možné aplikace by díky zvýšenému obsahu silicidů mohly být ochranné povlaky v korozním prostředí. Dále by bylo vhodné provést testování oxidačních vlastností.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *ASM handbook: Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection*. 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International, 2016. ISBN 978-0-87170-705-5.
- [2] *ASM handbook: Surface Engineering*. 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International, 2016. ISBN 978-0-87170-711-6.
- [3] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000, 166 s. ISBN 80-7082-668-1.
- [4] SCHLESINGER, Mordechay. a Millan. PAUNOVIC. *Modern electroplating*. 5th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2010, 729 s. ISBN 978-0-470-16778-6.
- [5] TULKA, Jaromír. *Povrchové úpravy materiálů*. Brno: Vysoké učení technické, 2005. ISBN 80-214-3062-4.
- [6] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, 1999. ISBN 80-7204-130-4.
- [7] Kumavat Mukesh Manilal. *A Review on Laser Surface Alloying*. International Research Journal of Engineering and Technology. 2017, **04**(03), 4. ISSN 2395 - 0056.
- [8] Tashev, Plamen & Petrov, Peter & Valkanov, Servoja & Stefanov, G & Balabanova, Emilia. (). *Electron beam surface alloying of low carbon steel by use of TiN, TiCN nanoparticles*. Nanoscience & Nanotechnology, 2014, 183-186, ISSN 1313-8995.
- [9] *ASM handbook: Welding, brazing, and soldering*. 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International, 2016. ISBN 978-0-87170-382-8.
- [10] GREENWOOD, N. N. a Alan EARNshaw. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. ISBN 0-7506-3365-4.
- [11] SIDWICK, N. V.. *The chemical elements and their compounds: volume II*, Oxford: Clarendon press, 1951, 529 s
- [12] SIDWICK, N. V.. *The chemical elements and their compounds: volume I*, Oxford: Clarendon press, 1951, 853 s
- [13] SILICON, CHEMICAL ELEMENT. *Chemistry explained: Foundations and Applications*. [online]. [cit. 2018-04-29]. Dostupné z: <http://www.chemistryexplained.com/elements/P-T/Silicon.html>
- [14] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie*. 12-té vydání, SNTL – Státní nakladatelství technické literatury, 1972, 940s
- [15] CONNÉTABLE, Damien and THOMAS, Olivier. *First-principles study of nickel silicides ordered phases*. (2011) Journal of Alloys and Compounds, vol. 509 (n° 6). pp. 2639-2644. ISSN 0925-8388.
- [16] DRÁPALA, Jaromír. *Interakce křemíku a niklu za vysokých teplot*. Metal, Hradec nad Moravicí, 2002.
- [17] SAUTHOFF, G. *Intermetallics*. New York: VCH, 1995, 165 s. ISBN 3-527-29320-5.

- 
- [18] EDITED BY R. CIACH. *Advanced light alloys and composites*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998. ISBN 9789401590686.
  - [19] PUILAM TAM. *Tailoring of transition metal silicides as protective thin films on austenitic stainless steel*. Göteborg: Chalmers University of Technology, 2011. ISBN 9789173855600.
  - [20] VAN BOCKSTAEL, Charlotte. *In situ study of the formation and properties of Nickel silicides*. Faculteit Wetenschappen Vakgroep Vaste-Stofwetenschappen, 2010, , 272.
  - [21] SHIGEKI, Tanaka. *Pressure Investigation of Superconductivity of V<sub>3</sub>Si*, 2010. Phys.: Conf. Ser. 200 012202
  - [22] ZOBAČ, Martin. *Řízení a diagnostika elektronového svazku pro pokročilé technologie*. Brno, 2009. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Bohumila Lencová
  - [23] ŠAMOŘIL, T. *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 126 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc
  - [24] DUPÁK, L. *Mikroobrábění nekovových materiálů elektronovým svazkem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. s. 101. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Bohumila Lencová, CSc.
  - [25] AUSTRALIAN MICROSCOPY & MICROANALYSIS RESEARCH FACILITY, *The electron gun*. [online]. [cit. 2018-05-07], dostupné z: <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/gun.php>
  - [25] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I*. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, 516 s. ISBN 80-7204-283-1.
  - [26] PETR, Jiří. *Příprava Ni-Si směsných vrstev a charakteristika reakcí a mikrostruktur vzniklých při jejich tepelném zpracování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 59 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D..
  - [27] LIU, X. B. Et al. *Synthesis of a nickel silicide-base composite coating on austenitic steel by laser cladding*. Journal of materials science letters, 20(16), 2001, pp. 1489-1492.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratka	Popis
BSE	Zpětně odražené elektrony
CVD	Chemická deposice
DC	Direct current - přímý proud
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
EM	Elektronová mikroskopie
FCC	Kubická mřížka plošně středěná
HVOF	Vysokorychlostní nástřik plamenem
LED	Dioda emitující světlo
M	Metal - kov
PECVD	Plasmou vylepšená chemická deposice
PVD	Fyzikální depozice
RF	Radio frequency - radiofrekvence
SE	Sekundární elektrony
SM	Světelná mikroskopie
SSAR	Amorfní reakce v pevném stavu
at. %	Atomová procenta
hm. %	Hmotnostní procenta

Symbol	Jednotka	Veličina
$A_e$	[g/C]	Elektrochemický ekvivalent
$m$	[g]	Množství látky vyloučené na katodě
$I$	[A]	Elektrický proud
$t$	[t]	Čas elektrochemického procesu
$M$	[g/mol]	Molární hmotnost kovu
$n$	[-]	Mocenství kovového kationtu v lázni
$F$	[C/mol]	Faradayova konstanta
$q_e$	[C]	Elementární náboj
$E$	[V/m]	Elektrická intenzita
$v$	[m/s]	Rychlost elektronu
$m_e$	[kg]	Hmotnost elektronu
$U_A$	[V]	Urychlovací napětí
$B$	[A/m]	Magnetická intenzita



## 9 SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

### Seznam obrázků:

<b>Obr. 2.1:</b> Princip napařování pomocí elektrického oblouku EB-PVD , převzato a upraveno z [1] .....	18
<b>Obr. 2.2:</b> Princip naprašování, převzato a upraveno z [1].....	18
<b>Obr. 2.3:</b> Nanášení povlaku plamenem, převzato a upraveno z [1].....	22
<b>Obr. 2.4:</b> Nanášení pomocí elektrického oblouku, převzato a upraveno z [1].....	23
<b>Obr. 2.5:</b> Nanášení pomocí plasmatu, převzato a upraveno z [1] .....	23
<b>Obr. 2.6:</b> Nanášení metodou HVOF, převzato a upraveno z [1] .....	24
<b>Obr. 2.7:</b> Fázový diagram Ni-Si, převzato z [16] .....	28
<b>Obr. 2.8:</b> Krystalická mřížka fáze $\epsilon$ -Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , převzato z [15].....	29
<b>Obr. 2.9:</b> Typy elektronových zdrojů, termoemisní: a) Wolframový drát a b) LaB <sub>6</sub> katoda, a autoemisní katoda c) FEG, převzato z [25] .....	33
<b>Obr. 2.10:</b> Magnetická čarčka, vektory $B_r$ a $B_z$ jsou složky magnetického pole, převzato z [24].....	34
<b>Obr. 2.11:</b> Princip funkce deflektoru, převzato z [24] .....	34
<b>Obr. 3.1:</b> Signály vznikající dopadem primárního svazku - Penetrační hruška, převzato z [23].....	36
<b>Obr. 3.2:</b> Povrch experimentálního materiálu po vyloučení niklového povlaku s křemíkovými zrny před natavením, lesklé částice představují krystalický křemík, dokumentováno při zvětšení a) 0.63×, b) 5× .....	37
<b>Obr. 3.3:</b> Povrch experimentálního materiálu po žíhání, světlejší oblasti jsou bohatší na nikl, naopak tmavší na křemík, dokumentováno při zvětšení a) 0.63×, b) 5× .....	37
<b>Obr. 3.4:</b> Zapojení obvodu pro galvanické niklování: a) zjednodušené schéma obvodu, převzato z [26], b) skutečné zapojení .....	39
<b>Obr. 3.5:</b> Nádobka s křemíkovým práškem .....	39
<b>Obr. 4.1:</b> Vzorek tepelně nezpracovaný, a) SM dokumentováno při zvětšení 200×; .....	41
<b>Obr. 4.2:</b> Vzorek tepelně nezpracovaný, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah křemíku, c) obsah niklu .....	41
<b>Obr. 4.3:</b> Vzorek žíhaný nepřetavený, SM a) dokumentováno při zv. 200×, b) detail povlaku, dokumentováno při zv. 1000×, EM-BSE c) dokumentováno při zv. 350×.....	42
<b>Obr. 4.4:</b> Vzorek žíhaný nepřetavený, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu.....	43
<b>Obr. 4.5:</b> Vzorek žíhaný nepřetavený, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) naměřené hodnoty chemického složení .....	43
<b>Obr. 4.6:</b> Povrch vzorku 3, dokumentováno při zv. 0.63× .....	44
<b>Obr. 4.7:</b> Vzorek 3, SM a) dokumentováno při zv. 100×, b) detail snímku, dokumentováno při zv. 500×.....	44
<b>Obr. 4.8:</b> Vzorek 1, SM a) dokumentováno při zv.200×, EM-BSE b) dokumentováno při zv. 135×.....	45
<b>Obr. 4.9:</b> Vzorek 1, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku .....	45
<b>Obr. 4.10:</b> Vzorek 1, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) naměřené hodnoty chemického složení .....	46
<b>Obr. 4.11:</b> Vzorek 5, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE, dokumentováno při zv.350×.....	47
<b>Obr. 4.12:</b> Vzorek 5, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku .....	48
<b>Obr. 4.13:</b> Vzorek 5, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) naměřené hodnoty chemického složení .....	48
<b>Obr. 4.14:</b> Povrchy vzorků a) vz. 6, dokumentováno při zv. 0,63×, b) vz. 7, dokumentováno při zv. 0.63× .....	49
<b>Obr. 4.15:</b> Vzorek 7, a) SM, dokumentováno při zv. 1000×, b) EM-BSE, dokumentováno při zv. 350× .....	49
<b>Obr. 4.16:</b> Vzorek 7, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu .....	50
<b>Obr. 4.17:</b> Vzorek 7, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení .....	50
<b>Obr. 4.18:</b> Povrch vzorku 8, a) dokumentováno při zv. 0.63×, b) dokumentováno při zv. 5× .....	51
<b>Obr. 4.19:</b> Vzorek 8, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 75× .....	51
<b>Obr. 4.20:</b> Vzorek 8, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu .....	52
<b>Obr. 4.21:</b> Vzorek 8, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení .....	52
<b>Obr. 4.22:</b> Povrch vzorku 9, a) dokumentováno při zv. 0.63×, b) dokumentováno při zv. 4× .....	53
<b>Obr. 4.23:</b> Vzorek 9, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 150×.....	53
<b>Obr. 4.24:</b> Vzorek 9, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu .....	54

<b>Obr. 4.25:</b> Vzorek 9, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení .....	54
<b>Obr. 4.26:</b> Povrch vzorku 10, dokumentováno při zv. 0.63× .....	55
<b>Obr. 4.27:</b> Vzorek 10, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 100× .....	55
<b>Obr. 4.28:</b> Vzorek 10, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu .....	56
<b>Obr. 4.29:</b> Vzorek 10, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení .....	56
<b>Obr. 4.30:</b> Povrch vzorku 11, dokumentováno při zv. 0.63× .....	57
<b>Obr. 4.31:</b> Vzorek 11, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 150× .....	57
<b>Obr. 4.32:</b> Vzorek 11, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu .....	58
<b>Obr. 4.33:</b> Vzorek 11, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení .....	58
<b>Obr. 4.34:</b> Povrch vzorku 12, dokumentováno při zv. 0.63× .....	59
<b>Obr. 4.35:</b> Vzorek 12, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 100× .....	59
<b>Obr. 4.36:</b> Vzorek 12, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu .....	60
<b>Obr. 4.37:</b> Vzorek 12, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení .....	60
<b>Obr. 4.38:</b> Povrch vzorku 13, dokumentováno při zv. 0.63× .....	61
<b>Obr. 4.39:</b> Vzorek 13, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 150× .....	61
<b>Obr. 4.40:</b> Vzorek 13, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu .....	62
<b>Obr. 4.41:</b> Vzorek 13, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení .....	62
<b>Obr. 4.42:</b> Povrch vzorku 14, dokumentováno při zv. 0.63× .....	63
<b>Obr. 4.43:</b> Vzorek 14, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-BSE dokumentováno při zv. 98× .....	63
<b>Obr. 4.44:</b> Vzorek 14, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu .....	64
<b>Obr. 4.45:</b> Vzorek 14, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení .....	64
<b>Obr. 4.46:</b> Povrch vzorku 15, dokumentováno při zv. 0.63× .....	65
<b>Obr. 4.47:</b> Vzorek 15, a) SM, dokumentováno při zv. 200×, b) EM-SE dokumentováno při zv. 200× .....	65
<b>Obr. 4.48:</b> Vzorek 15, plošná mapa chemického složení, a) celková mapa, b) obsah niklu, c) obsah křemíku, d) obsah železa, e) obsah chromu .....	66
<b>Obr. 4.49:</b> Vzorek 15, liniová chemická analýza, a) analyzované místo, b) průběh chemického složení .....	66
<b>Obr. 5.1:</b> Vzorek 9, a) mikrostruktura SM, dokumentováno při zv. 200×, b) chemické rozložení křemíku .....	68
<b>Obr. 5.2:</b> Tabulka hodnot mikrotvrdostí .....	69
<b>Obr. 5.3:</b> Povlaky nejlepších vzorků, a) vzorek 9, dokumentováno při zv. 200×, b) vzorek 14, dokumentováno při zv. 200× .....	69

## Seznam tabulek:

<b>Tab. 2.1:</b> Elektroodový potenciál vybraných kovů, převzato a upraveno z [1] .....	20
<b>Tab. 3.1:</b> Použité parametry elektronového svazku .....	40

## **10 SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha 1.....Elektronická kopie vysokoškolské kvalifikační závěrečné práce - CD